



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

$\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 의 온도물매에 의한 이온 이동 특성

Ion Transport Properties of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  in  
Temperature Gradients

2016년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

신동훈

## 초록

페로브스카이트계( $ABO_3$ ) 물질들은 높은 안정성을 바탕으로 많은 연구를 시도하고 있다. 그 중 몇몇의 연구자들이  $CaTiO_3$ 에 acceptor를 들어 이온전도도를 높이면 기존의 SOFC의 전해질인 YSZ를 대체할수도 있다는것에 입각하여 이온나름수를 높이는 노력을 해왔다. Sc 10 m/o 들인  $CaTi_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$ 는  $1000^\circ C$  에서의 이온전도도가 기존의 YSZ에 상응하며 또한 이온나름수가 0.9 이상인 영역이 다른 물질에 비해 넓은 편임을 보였다. 따라서 SOFC의 전해질의 후보로 여러 특성의 연구가 필요하지만 특성연구에 대해 문헌도 부족한 실정이다.

물질이 이동하게 되는 현상의 구동력(driving force)에는 전기화학포텐셜 물매(electrochemical potential gradient), 온도물매(temperature gradient) 가 있다. 이러한 구동력이 존재할 때 물질이 이동하게 되는데 전기화학 포텐셜 물매가 직접적인(direct effect) 구동력으로 보는데 비해 온도물매는 간접적인(indirect effect) 구동력이다. 그러나 직접적인 구동력에 비해 간접적인 구동력의 효과가 미비하다고 판단하여 아직까지 연구가 미비하였다. 그러나 보다 정밀해진 연구조건에서 온도물매는 더 이상 무시할 수 있는 구동력으로 보기 힘들어 이러한 온도물매가 걸렸을 때 대상계에서 어떠한 물질이동이 있는지에 대한 연구의 필요성이 점차 대두되고 있다. 따라서 온도물매가 걸렸을 때의 이온이동특성 분석에 중요하지표인 reduced heat of transport을 이용하여 몇몇의 연구자들이 분석을 시

도하였다. 특히 본 연구에 사용된 Sc들인  $\text{CaTiO}_3$ 는  $1000^\circ\text{C}$ 에서 산소분압에 따라 n-type, p-type, 그리고 electrolyte영역을 확인할 수 있어서 주결합영역에 따른 이동현상에 대한 분석이 가능하다는 장점이 있다. 따라서 이러한 이동현상 실험을 위해, 차단전극을 형성하여 Soret 평형상태를 얻을 수 있는 실험을 하였으며, 그에 따른 분석식(analytic solution)을 얻어냈다. 이러한 분석식을 바탕으로 화학확산계수, reduced heat of transport 와 이온나름수의 곱, 부분 전자 열기전력을 얻어내었다. reduced heat of transport를 따로 분리해내기 위해 전체 전기전도도를 다시 한번  $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서 산소분압  $10^{-20} < P_{\text{O}_2} < 1$  영역에서 측정하였고 이온전도도와 전자전도도를 분리하여 재현성을 확인하였다. 따라서 결합 영역에 따라 분리된 reduced heat of transport와 산소분압 의존성을 분석하려고 시도하였다.

표제어 :  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , 이온전도도, 이온나름수, 비등온 물질/전하 나름 특성, 온도물매, heat of transport, 나름열, 화학확산 계수, Soret 효과

학번 : 2014-20537

# 목차

|  |     |
|--|-----|
| 초록.....  | i   |
| 목차.....  | iii |
| List of Figures.....   | v   |
| List of Tables.....  | ix  |
| <br>   |     |
| 1. 서론.....   | 1   |
| 1.1 연구목적 및 배경.....   | 1   |
| 2. 문헌연구.....   | 4   |
| 2.1 $\text{CaTiO}_3$ 의 결정구조 .....  | 4   |
| 2.2 $\text{CaTiO}_3$ 의 결함구조 .....  | 10  |
| 2.3 전기전도도 .....  | 11  |
| 2.4 고체산화물 전해질 .....  | 15  |
| 2.5 화학확산계수.....  | 17  |
| 3. 이론적 배경.....   | 18  |
| 3.1 전기전도도와 결함구조의 연관성.....  | 18  |
| 3.2 비가역 열역학.....   | 24  |
| 3.3 $2 \times 3$ 나뭇계수 행렬( $2 \times 3$ transport coefficient matrix) ..... | 32  |
| 3.4 비등온나뭇계수(Nonisothermal transport coefficient).....                      | 34  |
| 3.5 비등온 조건하에 전기화학 기전력의 시간의존성.....  | 39  |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 4. 실험방법.....                     | 59  |
| 4.1 시편제작.....                    | 59  |
| 4.2 산소분압 조절.....                 | 63  |
| 4.3 전기전도도 실험.....                | 64  |
| 4.4 비등온 차단 열기전력 실험.....          | 67  |
| 5. 결과 및 분석.....                  | 72  |
| 5.1 전기전도도 결과.....                | 72  |
| 5.2 비등온 Soret 실험.....            | 82  |
| 5.2.1 이온차단 조건에서의 전자 열기전력 거동..... | 82  |
| 5.2.2 전자 열기전력의 시간 의존성.....       | 88  |
| 5.3 비등온 실험에서의 화학확산계수.....        | 91  |
| 5.4 산소 원자의 나뉠열.....              | 97  |
| 6. 요약 및 결론.....                  | 102 |
| 참고문헌.....                        | 104 |
| 부록.....                          | 109 |
| 영문초록.....                        | 115 |

## List of figures

Fig. 2.1. Lattice parameter of  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05, 0.1$ ) [18]

Fig. 2.2. Crystal structure of Orthorhombic  $\text{CaTiO}_{3-\delta}$

Fig. 2.3. Temperature dependence of axial ratios of  $\text{CaTiO}_3$ . Filled circle and square denote  $b_0/a_0$  and  $c_0/(\sqrt{2}a_0)$  ratios, respectively, of the orthorhombic phase. Open circle stands for the  $c_t/(\sqrt{2}a_t)$  ratio. The filled rhombus denotes the axial ratio of the cubic  $\text{CaTiO}_3$ , unity[17].

Fig. 2.4. Phase equilibrium diagram for the system  $\text{CaO-TiO}_2$  [31]

Fig. 2.6. The conductivity of varioius perovskite-type oxides(in air) : 1,  $\text{LaAlO}_3$ ; 2,  $\text{CaTiO}_3$ ; 3,  $\text{SrTiO}_3$ ; 4,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_{3-\alpha}$ ; 5,  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\alpha}$ ; 6,  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ; 7,  $\text{CaTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ; 8,  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3-\alpha}$ ; 9,  $\text{CaTi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\alpha}$ . [27]

Fig. 2.7. Dependences of conductivities of  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\alpha}$  and  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$  on oxygen partial pressure at 1073K[29]

Fig. 3.1. Brouwer Diagram. Defect concentration vs the oxygen pressure in  $\text{CaTiO}_3$  with a fully ionized acceptor, and defect Schottky-Wagner.

Fig. 3.2. The concentration variations of component oxygen depending on position during heating.

Fig. 3.3. The schematic of the constructed electrochemical cell which has one side with reversible electrode, the other side with ion blocking electrode

Fig. 4.1. X-ray Diffraction pattern of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ .

Fig. 4.2. Scanning Electron Microscope of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ .

Fig. 4.3. Schematic of the constructed conductivity cell

1: specimen, 2: outer alumina tubing, 3,5: reversible electrode, 4: gas inlet 6: Pt inner probe

Fig. 4.4. Schematic of the constructed nonisothermal cell

1: specimen, 2,3: S-type thermocouple, 4: glass, 5: pt foil, 6: local heater, 7: gas inlet

Fig. 4.5. Top view of notch made on the specimen where it represents thermocouple wire embedded inside.

Fig. 4.6. Line scanning profile collected by Energy Dispersive Spectroscopy of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  with glass

Fig. 5.1. Electrical conductivity isotherms of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  at 1100°C, 1000°C, 900°C, and 800°C. The solid lines are the results by NLLS-fitting.

Fig. 5.2. Ion transference number isotherms of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  at 1100°C, 1000°C, 900°C, and 800°C. The solid lines are the calculated theoretical curve.

Fig. 5.3. Ion conductivity versus reciprocal temperature comparing with literature.



Fig. 5.4. Diffusion coefficient of oxygen vacancy versus reciprocal temperature

Fig. 5.5. Schematic of constructed electrochemical cell when heat flux is applied by local heater.

Fig. 5.6. Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at 1000°C,  $\log P_{O_2} = -1.007 \pm 0.002$ .

Fig. 5.7. Electronic thermovoltage  $\Delta\eta_h / F$  vs. temperature difference when heating and cooling process depending on ion transference number[40]

Fig. 5.8. Temperature difference behavior vs. time when heating and cooling process. Solid line is the result which is fitted by NLLS-of-empirical equation

Fig. 5.9. Electronic thermovoltage  $\Delta\eta_h / F$  vs. temperature difference 1000°C,  $\log P_{O_2} = -1.007 \pm 0.002$ . The solid line is the result of NLLS fitting – analytic solution.

Fig. 5.10. Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at 1000°C,  $\log P_{O_2} = -2.089 \pm 0.002$ .

Fig. 5.11. Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at 1000°C,  $\log P_{O_2} = -4.357 \pm 0.004$ .

Fig. 5.12. Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at 1000°C,  $\log P_{O_2} = -12.084 \pm 0.002$ .

Fig. 5.13. Chemical diffusivity obtained by soret experiment using analytic solution vs. oxygen activity at 1000°C.

Fig. 5. 14. Difference with initial thermopower and steady state thermopower at 1000°C,  $\log P_{O_2} = -1.007 \pm 0.002$ .

Fig. 5. 15. Reduced heat of transport obtained by soret experiment using analytic solution vs. oxygen activity at 1000°C.

Fig. 5. 16. Soret electronic thermopower vs. oxygen activity at 1000°C.

## List of Tables

Table. 2.1. Phase transformation of  $\text{CaTiO}_3$ [9]

Table. 3.1. Summary of analytic solution for the constructed cell

Table. 5.1. Parameters,  $\sigma_{el,m}$   $\sigma_{ion}$   $P_{O_2}^*$  obtained from the conductivity fitting in  
fig. 5.1

# 1. 서론

## 1.1 연구 목적 및 배경

세상에 쓸 수 있는 자원들은 한정되어있으며 그러한 자원의 에너지화 쓰임에서 나오는 여럿 부산물에서 나오는 환경오염물질은 다양하다. 이러한 에너지의 원천 중 하나인 화석연료는 특히나 보유하고 있는 양이 줄어들고 있다. 따라서, 이러한 화석연료의 효율성(efficiency)은 인류가 해결해야 할 가장 큰 문제 중 하나인 셈이다. 이러한 효율성을 높이려는 다양한 노력 중 하나가 바로 연료전지(fuel cell)의 개발과 수소연료의 효율성 증진이다[1]. 비단 연료전지뿐만 아니라, membrane 등 에너지 효율을 위한 부단한 연구가 있어왔다. 그렇게 이용되는 많은 재료가운데 일찍이 페로브스카이트계 소재는 높은 안정성으로, 알칼리 토류 티탄산염(alkaline earth titanate :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ )과 함께 gas sensor [2], capacitors, electrode, oxygen permeable membrane [3], varistors 등에서 활용되고 있다. 그 중  $\text{CaTiO}_3$  는 일찍이 페로브스카이트군의 대표물질로써 주로 반도체(semiconductor)로도 이용하고 강유전체 물질(ferroelectric)[4], 방사성 폐기물 고정화(immobilizing high-level radioactive waste)[5] 등으로 이용할 수 있다는 보고가 있었다. 그리고 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)에서의 보고 중  $\text{CaTiO}_3$ 에 다른 acceptor 물질을 doping 하게 되면 구동조건하에 고온에서 높은 ionic conductivity를 가질 수 있다는 보고가 있었다. 특히 본 연구에 다룰  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  는 많은 doped  $\text{CaTiO}_3$  중에서 기존의 YSZ에 상응하는(comparable) ionic conductivity를 보유하면서 넓은 영역의

산소 분압에서 상안정성을 지니고 있는 소재로 보고되었다. SOFC는 연료로써 수소의 사용에 나오는 부산물의 물과, 산소 같은 옥시던트(oxidant)와 다른 연료와의 전기화학 반응을 이용하여 만들어진 전기를 이용하는 연료다. SOFC의 전도물질은 산소이온이나 수소이온을 주로 이용하게 되는데, 중간에서 산소이온 전해질 역할을 주로 하는 것이 바로 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 이다. 이 YSZ는 실용적인 산소 분위기 내에서 이온전도도가 큰 물질로 알려져 있으며 넓은 범위의 산소분위 기에서 높은 이온 수송수(ionic transference number)를 가지고 있다고 알려져 왔다. 또한 고온에서도 나름의 안정성을 가지고 있어서, 그 동안 SOFC의 전해질로써 각광받아왔다. 그러나 높은 단가와 thermal shock에 약한 단점을 가지고 있으며, 저온에서의 다소 높은 저항 때문에 문제를 보였다. 따라서 많은 연구자들이 이러한 단점을 보완할 수 있는 새로운 대체물질 찾기에 몰두해왔었다. 문헌에 의하면 많은 electrolyte들의 대체물질 중  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  는 ionic transference number가 0.9이상으로써 SOFC의 electrolyte의 후보 군에 속한다고 볼 수 있다. 또한 ionic conductivity가 1000도에서 YSZ에 상응하는 정도며, cathode 와 anode의 부근에서 필요한 적절한 electronic conductivity도 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

특히 SOFC에서 주로 일어나는 현상 중 구동력(driving force)으로써 산소 화학 포텐셜 물매(oxygen chemical potential gradient), 그리고 온도물매(temperature gradient) 가 걸렸을 때 물질이 이동하게 되는데 물질이동의

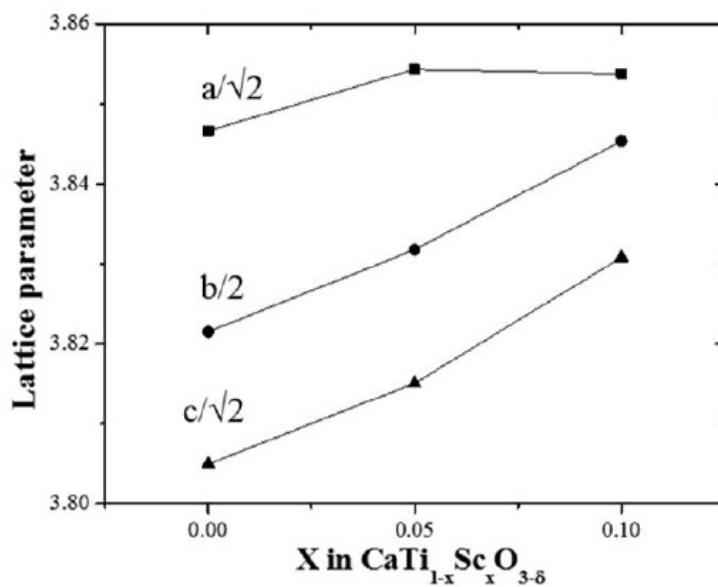
직접적인 구동력인 전기화학 포텐셜에 관련된 많은 연구자들에 의해 다양한 물질로 연구가 진행 되어 왔는데 비해 온도물매는 물질이동을 결정하는 간접적인 구동력으로 여겨져 와서 여태 많은 연구가 부족한 실정이다. 따라서 온도물매가 걸렸을 때 이온이동현상에 대한 연구가 몇몇의 연구자들에 의해 진행되었었다. 이러한 열흐름에 따른 이온이동 현상을 heat of transport라는 항을 이용하여 분석을 시도하였으나 아직 다양한 물질에 대한 연구가 부족한 실정이며 이 실험이 시스템적으로 연구가 진행되지 못하여 이렇다 할 결론이 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는,  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  에서는 1000도에서 ionic transference number가 산소분압에 따라 변하여 n-type의 특징, electrolytes 구간, 그리고 p-type 특성을 모두 확인 가능하다는 것에 착안하였다. Ionic transference number를 다시 한번 평가해보고 그 시편을 닫힌계 (closed system)에서 열흐름(heat flux) 혹은 온도물매를 인가하여 열기전력을 평가해, 이러한 transport behavior를 연구하여 나아가 그러한 거동의 시간의존 해석으로부터 chemical diffusivity 까지, 물질의 다양한 특성들로부터 ceramic capacitors, solid electrolytes, membrane, memristor의 performance 향상에 기여하며, degradation연구에 도움이 될 수 있도록 하는 것이 이 연구의 목적이다.

## 2. 문헌연구

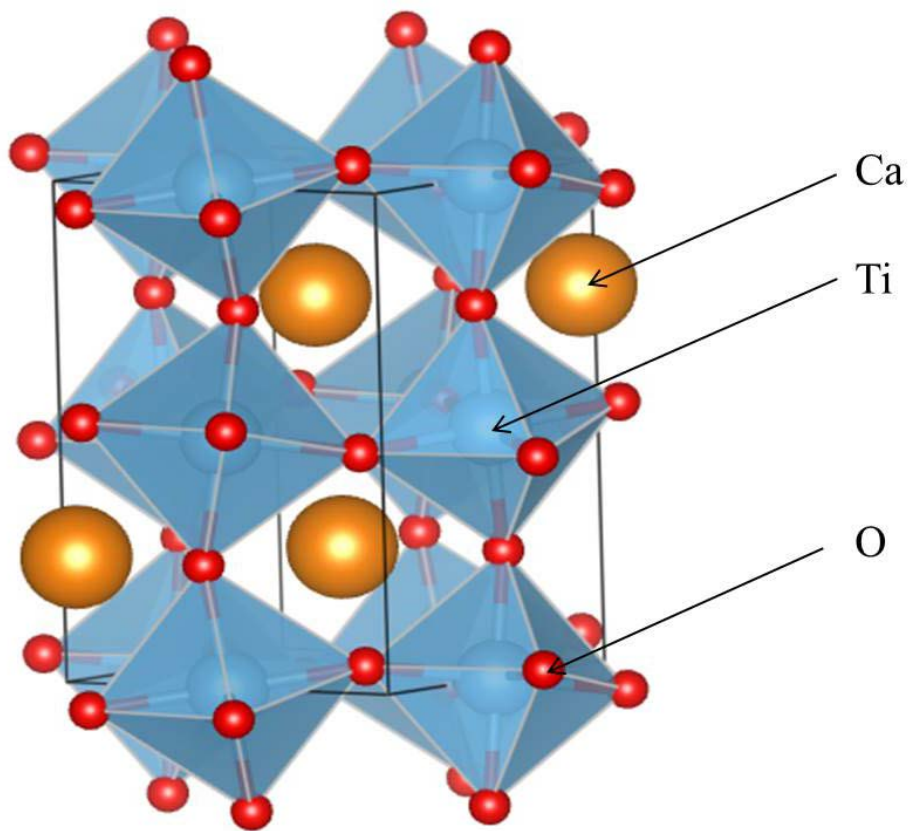
### 2.1 $\text{CaTiO}_3$ 의 결정구조

Calcium Titanate는 페로브스카이트의 광물명으로써 광물학자 Count Lev Aleksevich von Perovski의 이름을 따서 명명되었다. 따라서 가장 기본적인 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물으로써 Octahedral site에 oxygen 이온이 들어가며, titanium 중간에 위치하여 6개의 oxygen이온에 둘러싸인 팔면체  $\text{TiO}_6$  유닛을 만든다. 또한 calcium 이온은 육면체 꼭짓점에 위치하게 된다. 따라서 팔면체 유닛간의 corner sharing을 만들어 8개의 팔면체에서 Ca 이온이 가운데 위치하게 되는 것이다.  $\text{CaTiO}_3$ 의 상변이는 많은 연구자들에 의해 연구되었다. 상온에서는 Orthorhombic(사방구조)를 가지며 space group Pbnm 구조에서부터 고온으로 올라갈수록 Orthorhombic Cmcn, Tetragonal(정방구조)  $\text{I4/mcm}$ 구조를 거쳐 Orthorhombic Cmcn, Tetragonal  $\text{I4/mcm}$ , 그리고 Cubic(입방구조)  $\text{Pm3m}$  구조가 나타난다고 보고되어있다[9-17]. Table. 1. 에서 Table이 정리되어있다[9]. 따라서 주로,  $1100^\circ\text{C}$ 이하가 구동온도인 SOFC에서는 대부분 Orthorhombic phase상태를 가지게 될 것이다.

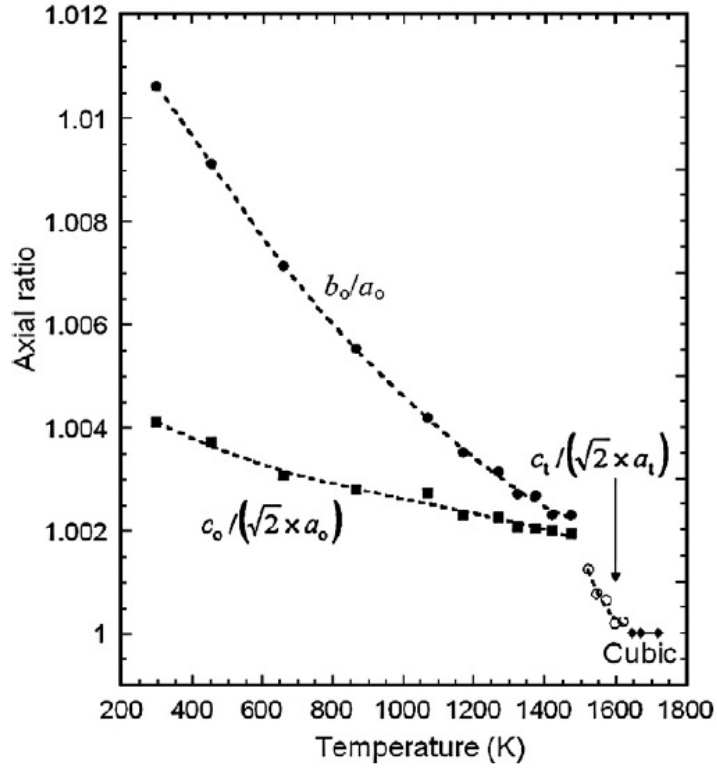


**Fig. 2.1.** Lattice parameter of  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05, 0.1$ ) [18]





**Fig. 2.2.** Crystal structure of Orthorhombic  $\text{CaTiO}_{3-\delta}$



**Fig. 2.3.** Temperature dependence of axial ratios of  $\text{CaTiO}_3$ . Filled circle and square denote  $b_0/a_0$  and  $c_0/(\sqrt{2}a_0)$  ratios, respectively, of the orthorhombic phase. Open circle stands for the  $c_t/(\sqrt{2}a_t)$  ratio. The filled rhombus denotes the axial ratio of the cubic  $\text{CaTiO}_3$ , unity[17].

| Reference and method                       | Space groups and temperature range of existing phases |  |  |   |
|--|---|--|--|---|
| Kay and Bailey (1957)<br>In situ XRPD* [6] | Orthorhombic ( $Pcmm$ )<br>$T \leq 1173\text{K}$      | Not measured<br>$T > 1173$   |  |   |
| Liu and Liebermann (1993)<br>In situ XRPD* | Orthorhombic ( $Pbnm$ )<br>$T \leq 1373\text{K}$      | Not measured<br>$T > 1373\text{K}$                                 |  |   |
| Guyot et al. (1993)<br>Drop calorimetry    | $Pbnm$<br>$T < 1384\text{K}$                          | Orthorhombic ( $Cmcm$ )**<br>$1384\text{K} < T < 1520\text{K}$     | Tetragonal or Cubic**<br>$1520\text{K} < T < ?$                    | Cubic**<br>$? < T$                                      |
| Wang and Liebermann (1993)<br>Ex situ TEM  | Orthorhombic ( $Pbnm$ )<br>$T < 1496\text{K}$         | Tetragonal ( $P4/mbm$ )<br>$1496\text{K} < T < 1585\text{K}$       | Cubic<br>$T > 1673\text{K}$  |   |
| Vogt and Schmahl (1993)<br>In situ NPD*    | Orthorhombic ( $Pbnm$ )<br>$T \leq 1550\text{K}$      |  | Cubic ( $Pm\bar{3}m$ )<br>$T \geq 1600\text{K}$                    |   |
| Redfern (1996)<br>In situ XRPD*            | Orthorhombic ( $Pbnm$ )<br>$T \leq 1373\text{K}$      | Tetragonal ( $I4/mcm$ )<br>$1423 \leq T \leq 1523\text{K}$         | Cubic ( $Pm\bar{3}m$ )<br>$T > 1523\text{K}$                       |   |
| Kennedy et al. (1999)<br>In situ NPD*      | Orthorhombic ( $Pbnm$ )<br>$T \leq 1373\text{K}$      | Orthorhombic ( $Cmcm$ )<br>$1398\text{K} \leq T \leq 1493\text{K}$ | Tetragonal ( $I4/mcm$ )<br>$1513\text{K} \leq T \leq 1573\text{K}$ | $Pm\bar{3}m$<br>$1593\text{K} \leq T \leq 1633\text{K}$ |
| Ali and Yashima,<br>In situ NPD and XRPD*  | Orthorhombic ( $Pbnm$ )<br>$T \leq 1486\text{K}$      |  | Tetragonal ( $I4/mcm$ )<br>$1523\text{K} \leq T \leq 1622\text{K}$ | $Pm\bar{3}m$<br>$T \geq 1647\text{K}$                   |

\*XRPD and NPD denote X-ray powder diffraction and neutron powder diffraction, respectively.\*\*No crystallographic evidence but speculation from analogy with  $\text{CaGeO}_3$ .

**Table. 2.1.** Phase transformation of  $\text{CaTiO}_3$ [9]

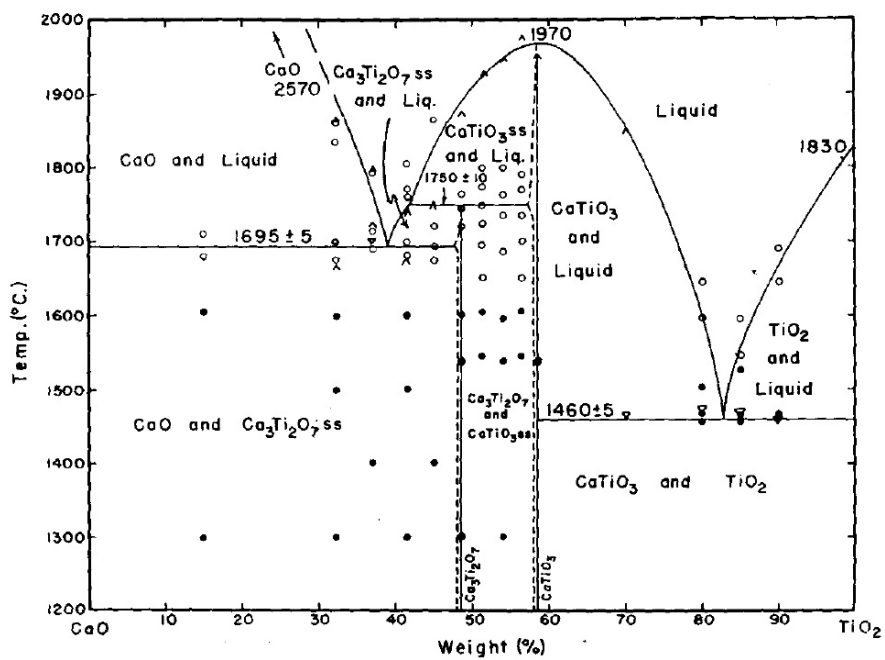


Fig. 2.4. Phase equilibrium diagram for the system CaO-TiO<sub>2</sub> [31]

## 2.3 CaTiO<sub>3</sub>의 결함구조

세라믹에서 물질의 많은 특성은 결함구조에 기인한다. 그러한 결함구조를 설명하기 위해 우선 표기법이 결정되어야 하는데, 본 논문에서는 Kröger-Vink 표기법[19]을 따른다. CaTiO<sub>3</sub>의 결함구조는 다른 페로브스카이트군(perovskite)에 비해 연구가 많이 되지 않았지만 근본은 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>와 비슷하다고 몇몇 연구자가 보고한바 있다[20]. CaTiO<sub>3</sub>에서는 일반적으로 interstitial 결함으로는 존재하기 어려운 것으로 알려져 있다. 결함구조 분석은 전기전도도와 Seebeck coefficient인 열기전력을 관찰한 결과 주 결함종은 산소빈자리(oxygen vacancy)의 결함구조 model과 일치한다고 보고 되었다[21]. 또한 시뮬레이션 결과로 양이온 빈자리(vacancy)  $V_{Ca}''$ ,  $V_{Ti}'''$ 와 산소 빈자리  $V_O^{\bullet\bullet}$ 가 생성되는 Schottky형 결함생성 반응이 사잇자리(interstitial) 양이온  $Ca_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}$ 과 양이온 빈자리가 생성되는 Frenkel형이나 사잇자리 산소  $O_i''$ 와 산소빈자리  $V_O^{\bullet\bullet}$ 가 생기는 Anti-Frenkel형 결함보다 에너지적으로 생길 가능성이 높다고 보고했다[22]. 또 다른 연구자는 CaTiO<sub>3</sub>의 양이온 비율을 달리하여 측정한 전기전도도 측정으로 양이온의 비율과 관계없이 비슷한 전기전도도의 결과에 따라 주 결함종이 칼슘빈자리 이온과 산소빈자리 이온이 주 결함종이라는 결과로 관련 지었다[23].

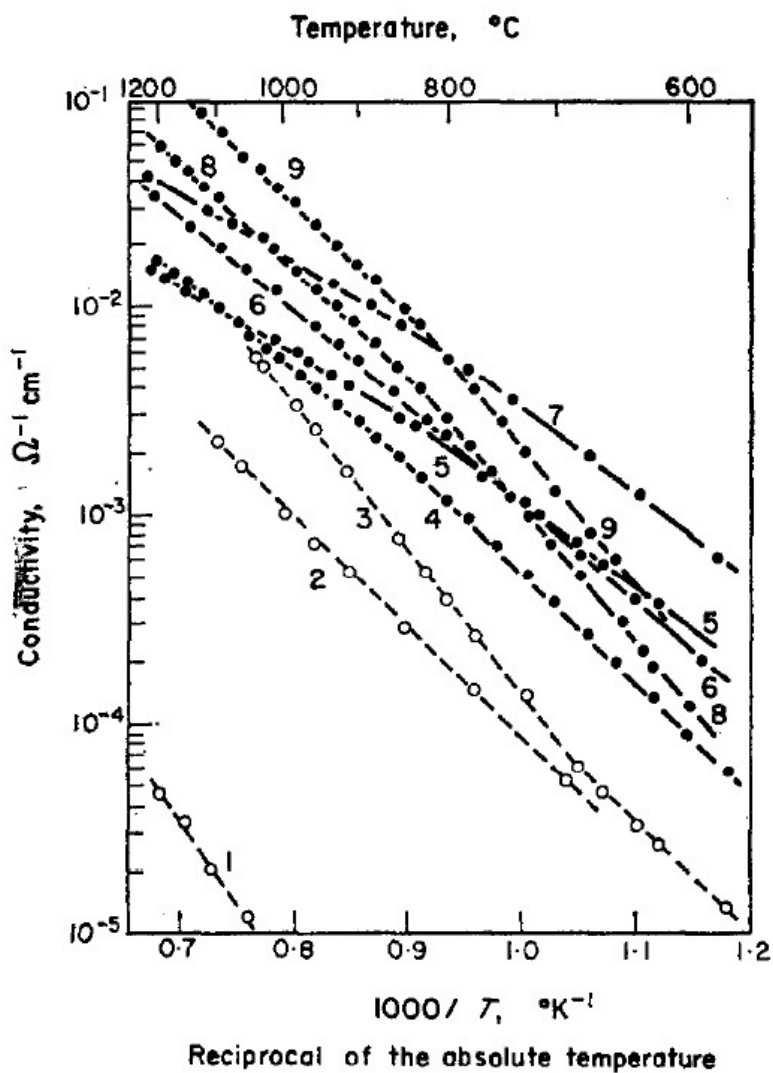
## 2.4 전기전도도

전기전도도는 가장 결함구조 분석에 일반적으로 이용되는 방법 중 하나로 널리 알려져 있다. Undoped  $\text{CaTiO}_3$ 에서는 이러한 특성이 defect 농도변화와 관련이 있으며, defect의 농도변화는 산소 분압에 따른 system 내부의 nonstoichiometry에 따라 변화하게 되므로 주변 산소 분압을 조절하여 전기전도도를 측정하게 되면 결함구조 또한 예측할 수 있다. 따라서 많은 연구자들이 결함구조 분석시도를 위해 전기전도도를 보고한 바 있다. 여기서는 Undoped  $\text{CaTiO}_3$ 의 전기전도도와 다른 알칼리 토류 티탄산염(alkaline earth titanate :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ), 그리고 Acceptor doped  $\text{CaTiO}_3$ 를 함께 제시하며 연구방향을 정리하겠다.

M.F.Zhou 등은[20] 산소분압에 따라 측정된 전기전도도를 극단적 환원 분위기, 환원분위기, 산화분위기, 극단적 산화분위기 4가지로 분리하였다. 분리한 분위기 중 환원분위기와 산화분위기에서 보이는 전기전도도는 다음과 같은 여러 가지의 가능성을 제시하였다. 첫째는 singly ionized oxygen vacancy, 둘째는 Tri-valent 인 티타늄 이온 interstitial type defect, 셋째는 acceptor 타입의 불순물, 넷째는 schottky type defect, 다섯번째는 Ruddlesden-Popper phase의 형성으로 인한 칼슘 이온 빈자리와 산소 이온 빈자리로 인한 결함의 가능성을 제시하였다. 그리고 이러한 원인을 전기전도도로 구분하기는 힘들다 하였다.

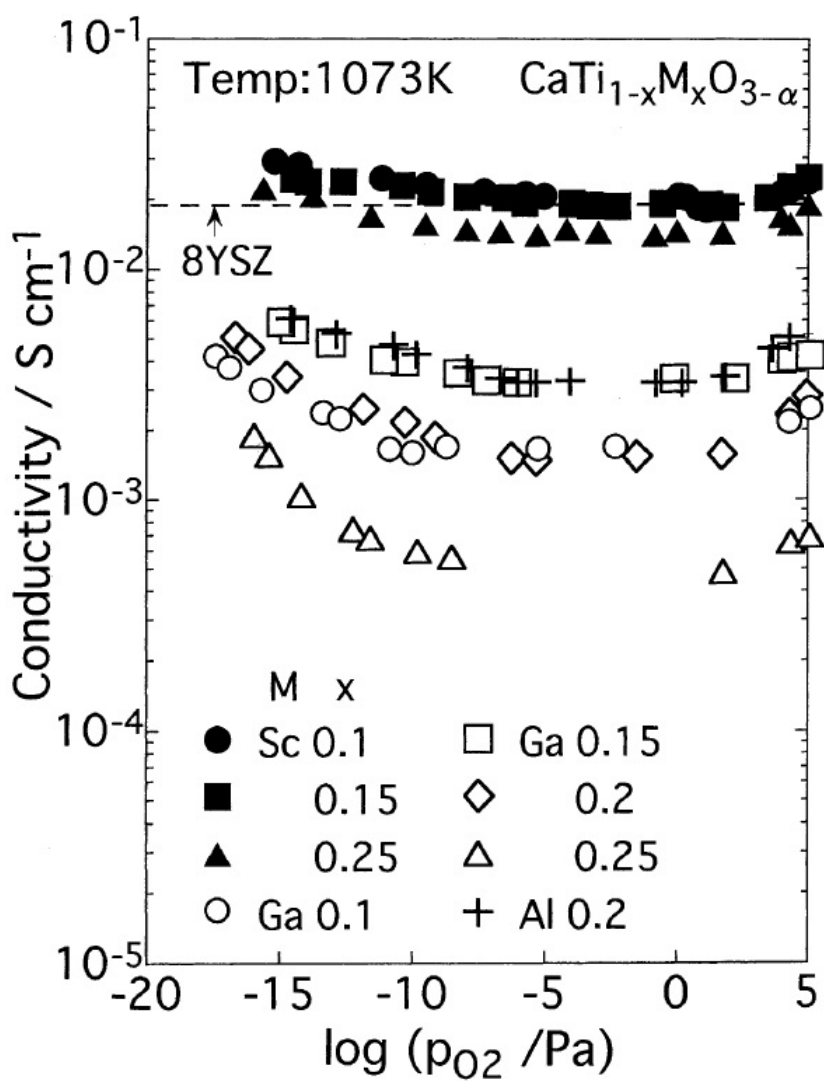
그렇다면 이러한 undoped  $\text{ABO}_3$ 에 A 또는 B자리가 상대적으로 낮은

valence를 가지는 양이온으로 치환된다면 많은 양의 산소빈자리(oxygen vacancy)가 전하중성자(charge neutrality) 조건을 만족시키기 위해 생기므로 이온전도도가 커질 수 있다. 즉, +4가인 티탄 자리에 valence가 더 낮은 +3가인 acceptor를 첨가하여 조성을 바꾸는 것으로 이온 전도도를 조절한다. 이렇게 들어간 acceptor가 티탄을 치환시켜 그것에 대한 전자보상을 oxygen vacancy가 생성됨으로써 보상한다. 이러한 방식으로 많은 연구자들이 적은 양의 doping을 하거나 같은 valence의 host 양이온을 치환하는 등의 방법으로 ionic conductivity를 증가시키려고 노력해왔으나 그러한 oxygen vacancy양을 충분히 많이 늘리기엔 부족했다[24-26]. 몇몇의 연구자들이 heavily doping을 다양한 양이온으로 시도해보았을 때 비로소 지금의 YSZ에 상응하는 ionic conductivity를 가질 수 있다는 것을 밝혀냈다. H. Iwahara 등은[27-28] Fig2.6에서 updoped  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  보다 doping이후 conductivity가 이전보다 월등히 커졌다는 것을 보고하였다. Al doped[27], Fe doped[28,30], Ga doped[29], Sc doped  $\text{CaTiO}_3$ [30]가 특히 큰 conductivity를 보였다고 보고했다. 몇몇 연구자들이 그 중 특히, Scandium을 doping한 물질이 가장 큰 ionic conductivity를 보였으며 그것이 YSZ에 상응할만하다고 가장 최근에 보고하였다[18,29].



**Fig. 2.6.** The conductivity of various perovskite-type oxides (in air): 1,  $\text{LaAlO}_3$ ; 2,  $\text{CaTiO}_3$ ; 3,  $\text{SrTiO}_3$ ; 4,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_{3-\alpha}$ ; 5,  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\alpha}$ ; 6,  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ; 7,  $\text{CaTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ; 8,  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3-\alpha}$ ; 9,  $\text{CaTi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\alpha}$ . [27]





**Fig. 2.7.** Dependences of conductivities of  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\alpha}$  and  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$  on oxygen partial pressure at 1073K[29]

## 2.1 고체산화물 전해질

고체산화물에서의 전해질이란 일반적으로 이온나름수(ionic transference number)가 1에 가까운 물질로써 전자에 의한 전도보다는 이온에 의한 전도만이 지배되는 전도체여야 하며 또한 넓은 활용범위를 가져야 하겠다. 즉, 높은 이온전도도와 사용하는 산소분압 영역에서 이온나름수가 1에 가까워야 한다. 만약, 이온나름수가 0.5이하면 이는 전자에 의한 전도가 이온에 의한 전도에 비해 우세하게 된다. 그렇게 된다면 전해질의 양단에서의 Open Circuit Voltage를 읽었을 때 기전력 감소를 가져오게 되어 효율적인 면에서 문제가 되는 것이다[6]. 상업적 전해질로써 또 다른 조건은 안정성이다. 넓은 범위에서의 화학 안정성, 상 안정성, 물리적 안정성을 가져야 할 것이다. 예를 들면, 상분해가 일어나지 않아야 하며, 이차상이 생기지 않아야 할 것이며, 온도변화인 열충격에 강해야 할 것이다.

일찍이 Nernst는 15 w/o  $Y_2O_3$ 를 지르코니아에 doping시킨 물질이 고체 전해질이 된다는 것을 보고하였다[7]. Kevane 등은 세리아( $CeO_2$ )에 10 w/o 만큼의 CaO를 넣어서 세리아계 산화물 전해질에 대한 연구의 시작을 알렸다. Takahashi 등은 비스무스계인 ( $Bi_2O_3$ )에서 다른 이온을 doping하여 가지게 되는 높은 이온전도도를 보고하였다. 그리고 Ishihara에 의해  $LaGaO_3$ 에 Sr과 Mg을 첨가한 산화물이 높은 이온전도도를 보임을 밝혔다. 또한 최근에는  $CaTiO_3$ 등의 페로브스카이트 군에도 많은 양의 양이온을 doping하여 넓은 영역에서의 높은 이온전도도를 보임을 발견

하여 새로운 고체산화물 전해질의 발견가능성을 제시하였다.

이러한 고체산화물 전해질은 다양한 분야에서 응용이 된다. 대표적으로 센서, 산소투과막, 연료전지에서 찾아볼 수 있다. 특히 고체연료전지 SOFC에서는 이미 상용화 단계에 있으며, 앞서 설명한 YSZ(yttrium stabilized zirconia), CSZ(Calcium stabilized zirconia), GDC, LSGM 등이 대표적이다. 그 중 YSZ는 가장 많이 사용되고 있는 고체산화물 전해질이다. YSZ가 가장 널리 이용되는 이유는 높은 이온전도도가 아닌 안정성에 있다. 1000°C의 고온에서도 고체연료전지에서 사용할 수 있을 만큼의 넓은 범위의 산소분압에서 사용 가능한 점, 즉 산화, 환원 분위기에서의 뛰어난 상안정성을 가지고 있으며 이온나름수가 크다. 그러나 단점도 존재한다. 다른 전해질에 비해서 월등히 큰 이온전도도가 아니다. 마찬가지로 높은 온도가 아닌 저온으로 내려갈수록 저항이 커져서 물질 흐름을 방해 할 수 있다는 것이다. 또한 열충격에 약하여 SOFC에서의 급작스러운 온도물매에 약하다는 평가를 받고 있다[49]. 그러나 perovskite를 기반으로 한 electrolytes를 많은 연구자들이 연구하는 가운데, CaTiO<sub>3</sub>를 이용한 전해질이 YSZ의 ionic conductivity에 상응하면서도 SOFC에서 current density도 상대적으로 높고, 양극 cathode와 anode에서의 polarization의 정도도 적으며 안정하다는 연구보고도 있었다[8]. 따라서 이러한 CaTiO<sub>3</sub>의 연구가 좀더 다양한 물성을 위해 진행되어야 한다.

## 2.5 화학 확산 계수

화학확산계수는 재료의 어플리케이션에서 효율의 측면에서, 혹은 감퇴 (degradation)에서의 시간을 예측, 이용 및 제어하기 위해서 필수적 물성으로 알려져 있다. Metal oxide/oxygen system에서의 평형은 주변의 oxygen activity와 temperature에 의해 결정된다. 즉, 처음에 열역학적 조건에 의해 결정된 평형이, 새로운 평형상태에 도달하게 되었을 때, 화학 확산 계수(chemical diffusivity coefficient)에 의해 결정되는 전파 속도(propagation rate)가 되는 것이다. 또한 이것은 두 가지 경우로 나뉘질 수 있다. 하나는 bulk diffusion에 지배되는 경우이며 또 하나는 grain boundary diffusion에 의해 지배되는 경우이다. T. Bak [32]등은 undoped  $\text{CaTiO}_3$ 에 대하여 보고된바 있다. 그러나 acceptor가 doping 된  $\text{CaTiO}_3$ 에 대해서는 아무도 보고한바 없다.

### 3. 이론적 배경

#### 3.1 전기전도도와 결함구조의 연관성

전기전도도는 열역학적 함수에 의해 결정되는 결함구조 분석에 가장 일반적으로 이용되는 방법 중 하나로, 이러한 결함구조 분석을 통하여 다양한 기능적인 특성을 이해하고 응용하기 위해 사용되는 것으로 널리 알려져 있다. 따라서 전기 전도도를 측정하면 우리가 세워놓은 defect model에 부합한지의 여부를 통해 유추하는 것이다. 전기 전도도는 농도와 이동도(mobility)에 의해 결정이 되는데, 이때 이동도는 산소분압에 따라 변함이 없다고 가정한다면 전기전도도와 농도에 의한 분석을 통하여 결함구조 분석이 가능하다. 본 연구에서는  $\text{CaTiO}_3$ 에 acceptor로써 Sc 10m/o 를 들여 계산된  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ 를 만들었다.  $\text{CaTiO}_3$ 는 schottky defect가 다른 결함에 비해 우세할거라는 연구결과가 있다[20-23]. 또한 비슷한 구조를 가지는  $\text{BaTiO}_3$ 에서는 아직까지 어떤 양이온빈자리가 주 결함종인지는 명확하게 규명되지 않은채 많은 논란이 있으나,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ 에서는 각각 strontium 빈자리( $V_{\text{Sr}}''$ )[32-35], calcium 빈자리( $V_{\text{Ca}}''$ )[20,23]의 가능성을 Ruddlesden-Popper phases를 제안하는 등의 방법을 근거로 제시하였다. 따라서 본 연구에서도 그러한 근거로 다음과 같이 Irregular Structure Elements를 고려하여 전하 중성조건을 적용시키면 다음과 같다. 또한 결함구조를 이성분계로 간주하여 분석하였다.

Charge Neutrality

$$n + 2[V_{Ca}'' ] + [Sc_{Ti}'] = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (3.1)$$

External equilibrium

$$O_O^x = \frac{1}{2} O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \quad K_R = P_{O_2}^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 \quad (3.2)$$

Internal Equilibrium

$$null = e' + h^{\bullet} \quad K_i = np \quad (3.3)$$

$$Ca_{Ca}^x + O_O^x = V_{Ca}'' + V_O^{\bullet\bullet} + CaO \quad K_s = [V_{Ca}''] [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (3.4)$$

Mass conservation

$$[Sc_{Ti}'] = m \quad (3.5)$$

여기서 [ ]는 각 점 결함의 농도를 표현하였고,  $n$ ,  $p$ 는 각각 전자와 정공의 농도를 뜻한다. 또한 각각의 평형상수는  $K_R$ 은 환원평형상수,  $K_s$ 는 schottky 평형 상수,  $K_i$ 는 전자와 정공의 생성반응 평형상수이다.

Eqs. (3.2)-(3.5)까지의 결함 반응 생성식은 곱으로 표현되지만 또한 전하 중성조건 Eq. (3.1)에서는 합으로 표현되므로 이것을 하나의 산소분압에 의존하는 함수로 만들기에 매우 복잡하다. Brouwer는 이러한 것들을 영역별로 주 결함종만을 고려하여 간략히 표현하였다. 이렇게 하여 농도를 산소분압에 따른 그래프를 그린 것이 바로 Brouwer Diagram이다. 그렇다면 이러한 가정을 통하여 Brower Diagram을 그려보겠다. Eq. (3.1)에서 주 결함종이 무엇인가에 따라 네 가지 영역으로 나눌 수 있다.

산소분압이 가장 낮은 영역인 전자와 산소빈자리가 서로 전하보상을 하는 영역이다.

$$n \simeq 2[V_O^{\bullet\bullet}] \text{ 로,} \quad (3.6)$$

$$n = 2^{1/3} K_R^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} ; p = 2^{-1/3} K_R^{-1/3} K_i P_{O_2}^{1/6} \quad (3.7)$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = 2^{-2/3} K_R^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.8)$$

$$[V_{Ca}^{\bullet\bullet}] = 2^{2/3} K_R^{-1/3} K_s P_{O_2}^{1/6} \quad (3.9)$$

산소빈자리의 농도는 의도적으로 넣어준 acceptor의 양에 의해 고정되는 영역에 속하므로 이때의 주 결함종은 산소빈자리 결함과 의도적인 불순물일 것이다.

$$2[V_o^{\bullet}] \approx [Sc'_{Ti}] \quad \text{로,} \quad (3.10)$$

$$n = 2K_R^{1/2} [Sc'_{Ti}] P_{O_2}^{-1/4} \quad ; \quad p = K_i 2^{-1} K_R^{-1/2} [Sc'_{Ti}]^{-1} P_{O_2}^{1/4} \quad (3.11)$$

$$[V_o^{\bullet}] = 2^{-1} [Sc'_{Ti}] \quad (3.12)$$

$$[V_{Ca}^{\bullet}] = 2[Sc'_{Ti}]^{-1} K_S \quad (3.13)$$

반개 불순물과 정공이 전하 보상할 때,

$$[Sc'_{Ti}] \approx p \quad \text{로,} \quad (3.14)$$

$$n = K_i [Sc'_{Ti}]^{-1} \quad (3.15)$$

$$p = [Sc'_{Ti}] \quad (3.16)$$



$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = K_R K_i^{-2} [Sc'_{Ti}]^{-2} P_{O_2}^{-1/2} \quad (3.17)$$

$$[V_{Ca}^{\bullet\bullet}] = K_S K_R^{-1} K_i^2 [Sc'_{Ti}] P_{O_2}^{1/2} \quad (3.18)$$

정공과 양이온 빈자리이온이 전하 보상할 때,

$$2[V_{Ca}^{\bullet\bullet}] \simeq p \quad \text{로,} \quad (3.19)$$

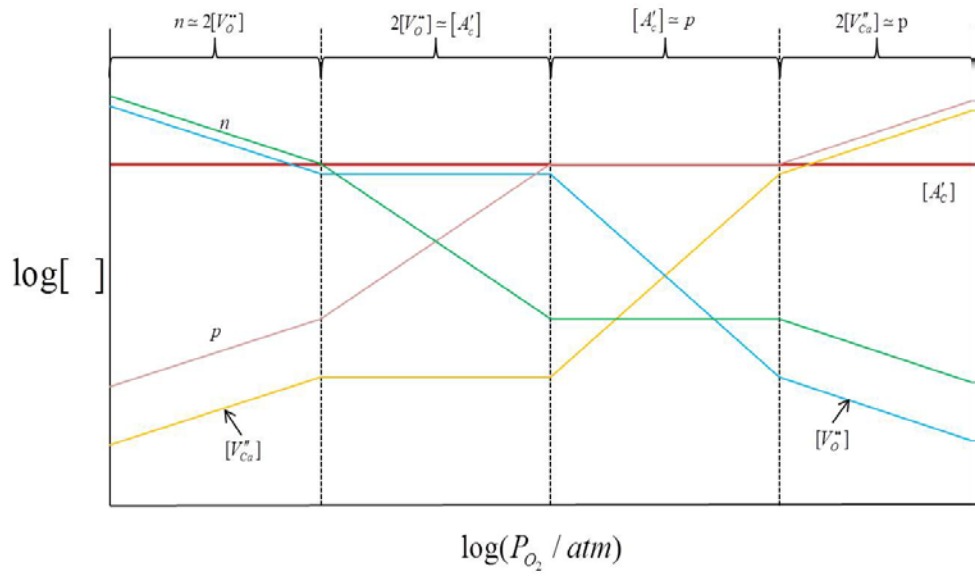
$$n = 2^{-1/3} K_R^{1/3} K_S^{-1/3} K_i^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.20)$$

$$p = 2^{1/3} K_R^{-1/3} K_S^{1/3} K_i^{2/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (3.21)$$

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = 2^{2/3} K_R^{1/3} K_S^{2/3} K_i^{-2/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.22)$$

$$[V_{Ca}^{\bullet\bullet}] = 2^{-2/3} K_R^{1/3} K_S^{1/3} K_i^{2/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (3.23)$$

와 같이 각각 농도를 나타내었다. 이것을 산소분압에 따른 농도로 Brouwer diagram으로 나타내면 Fig. 3.1. 에 나타내었다.



**Fig. 3.1.** Brouwer Diagram. Defect concentration vs the oxygen pressure in  $\text{CaTiO}_3$  with a fully ionized acceptor, and defect Schottky-Wagner.

## 3.2 비가역 열역학

일반적으로 물질과 전하나르개의 이동현상은 비가역열역학(irreversible thermodynamics)을 따른다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 de Groot의 이론[47]과 Lidiard와 Howard[48]의 방식으로 물질과 전하의 이동현상에 대해서 설명하고자 한다.

비가역적 현상(irreversible phenomena)은 실생활에서는 공기중의 냄새 확산, 뜨거운 물질과 차가운 물질의 접촉 시 열의 이동인 열의 확산 등 흔히 엔트로피(entropy)가 증가하는 현상으로써, 자발적으로 일어난 일이 다시 원래 방향으로 돌아가지 않는 현상을 말한다. 이러한 현상을 기술하기 위해서는 어떠한 구동력(driving force)가 존재하며 그것과 비례관계를 가지는 결과 흐름밀도로 표현이 가능하다. 이러한 현상에는 대표적으로 Seebek effect, Thomson effect, Peltier effect로써 설명 가능한 열흐름(heat flux), ohm's law의 전류(electrical current), Fick's law로 기술하는 확산현상(diffusional flow) 등이 있다. 이러한 물질이동을 설명하기 위해 흐름밀도  $J$ (flux)를 이용한다. 따라서  $J_i(i=1,2, \dots, n)$ 와 구동력  $X_i(i=1,2, \dots, n)$ 을 현상학적 나름계수  $L_{ik}$ (phenomenological transport coefficient)로 연결시킬 수 있는데 그 식은 다음과 같다.

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.24)$$

이 현상학적 나름계수는 자기 자신의 구동력인  $X_{i-k}$ 에 영향을 받는 직접 나름계수  $L_{ii}$ (direct transport)와 간섭효과(interference effect, cross effect)라고 불리는 간접적 구동력  $X_{i \neq k}$ 에 의한 간섭계수(interference coefficient, cross coefficient, indirect coefficient)인  $L_{ik}$  ( $k \neq i$ )으로 나뉜다. 여태까지 이러한 직접적인 효과에 의한 물질이동에 비해 간접적 효과에 의한 이동은 미미하여서 흔히 무시하고 쓰는 경우가 비일비재하였으나, 최근에는 물성의 크기비교가 조금 더 정밀해짐에 따라 많은 연구자들이 이러한 간섭효과에 대한 연구를 하기 시작하였다.

비가역 열역학에서 이전에 de Groot의 방식으로 설명하였지만 주로 liquid상태를 기술하여왔으며 solid상태에서는 몇 가지 문제점이 있다고 보고해왔다. 그래서 Howard와 Lidiard는 또 다른 방법[48]으로 solid내에서의 물질, 열의 흐름을 적절한 구동력과 관계식을 이용하여 설명하였다. 그 방법은 다음과 같다

$$T\sigma = \sum_k^n J_k \cdot X_k + J_Q \cdot X_Q + \text{viscosity terms} \quad (3.25)$$

상기의 수식은 총  $n$ 개의 흐름종으로 구성된 계에서 각각의 종에 대한 흐름벡터  $J_k$ , 열 흐름 벡터  $J_Q$ , 그 각각에 해당하는 열역학적 구동력

(thermodynamic force)  $X_k, X_Q$  벡터로 구성된다. 여기서는 solid system만을 다룰 것이므로 viscosity terms은 무시 가능하다. 열역학적 구동력은 아래와 같다.

$$X_k = F_k - T \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \quad (3.26)$$

$$X_Q = -\frac{1}{T} \nabla T \quad (3.27)$$

이때  $F_k$ 는 흐름중  $k$ 에 가해지는 외력(external force),  $\mu_k$ 는 흐름중  $k$ 의 화학포텐셜이다.

$$J = LX \quad (3.28)$$

여기서  $J$ 는 흐름밀도 행렬,  $L$ 은 상수행렬,  $X$ 는 구동력 행렬을 의미한다.  $L$ 행렬은 Onsager reciprocal relation에 의해 그것의 전치행렬과 같다. 즉,  $L$ 이 전체행렬이라면 다음과 같다.

$$L = \tilde{L} \quad (3.29)$$

이다.

이제 본격적으로 산소이온과 정공으로 구성된 system에서 위의 matrix를 적용시켜보자. 먼저 2개의 흐름중에 열의 흐름을 고려해야 하므로 L상수 행렬에서는 3x3행렬이어야하며 구동력 행렬에는 3x1행렬의 형태를 나타낸다. 즉, 흐름중 행렬은 다음과 같이 나타낼 수 있으며 이때 아래 첨자 ‘i’, ‘h’, ‘Q’는 산소이온, 정공, 열을 의미한다. L로 표기된 상수들은 현상학적 나름계수를 의미한다.

$$\begin{pmatrix} J_i \\ J_h \\ J_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{ii} & L_{ih} & L_{iQ} \\ L_{hi} & L_{hh} & L_{hQ} \\ L_{Qi} & L_{Qh} & L_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_i \\ X_h \\ X_Q \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

이렇게 만들어진 matrix의 흐름밀도와 구동력, 그리고 상수로 직접적인 효과 그리고 간접적 효과로 따로 표현이 가능하게 된다. 이러한 흐름중을 연결시켜주는 간접효과를 설명해주는 상수들이 있다. heat of transport, charge of transport가 그것이다. heat of transport는 어떤 물질들 이동할 때 등온상태를 유지 하기 위해 주변으로부터 공급되거나 혹은 빠져나가는 에너지라 정의한다. 또한 charge of transport는 흐름중들 간에 발생하는

간접효과를 설명한다. 따라서 식으로써 heat of transport를 분리해내어 표현해보겠다.

먼저 이 연구에서는 heat of transport만을 다룰 것이므로 위 식을 간소화시켜서 Yoo[49]에 의해 열흐름과 물질흐름간의 관계 유도를 다음과 같이 흐름밀도 행렬과 구동력 행렬, L상수 행렬을 다시 정의 된다.

$$J_M = \begin{pmatrix} J_i \\ J_h \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

$$X_M = \begin{pmatrix} X_i \\ X_h \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

$$L_{MM} = \begin{pmatrix} L_{ii} & L_{ih} \\ L_{hi} & L_{hh} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

$$L_{MQ} = \begin{pmatrix} L_{iQ} \\ L_{hQ} \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

$$L_{QM} = \begin{pmatrix} L_{Qi} & L_{Qh} \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

위 식을 이용하여 행렬식을 새로 변형시켜보면 다음과 같은 식이 된다.

$$\begin{pmatrix} J_M \\ J_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{MM} & L_{MQ} \\ L_{QM} & L_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_M \\ X_Q \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

물질의 흐름과 열의 흐름은 물질들끼리의 간섭이 존재하지만 물질과 열과의 간섭 또한 존재한다. 이러한 간섭을 설명해주는 것이 바로 heat of transport라고 부른다. 다시 말해서 열 흐름밀도와 물질흐름밀도간의 관계식에서 어떤 상수로 연결할 수 있는데 그때의 상수 값을 heat of transport라고 부르는 것이다.

heat of transport  $Q_M^*$  는 하나의 행렬로써, 수식으로 표현하면 열에 의한 구동력이 없을 때 ( $X_Q = 0$ ) 물질의 흐름밀도와 열 흐름밀도를 위의 행렬식을 이용하여 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} J_M \\ J_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{MM} & L_{MQ} \\ L_{QM} & L_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_M \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

$$J_M = L_{MM} X_M \quad (3.38)$$

$$J_Q = L_{QM} X_M \quad (3.39)$$

Eq. (3.38) 으로부터 물질이동 구동력은 다음과 같다.



$$X_M = L_{MM}^{-1} J_M \quad (3.40)$$

이 식을 Eq. (3.39)에 대입하면,

$$J_Q = (L_{QM} L_{MM}^{-1}) J_M = Q_M^* J_M \quad (3.41)$$

로써 L 계수와 heat of transport간의 행렬식이 아래와 같이 나타난다

$$\begin{pmatrix} L_{Qi} & L_{Qh} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_i^* & Q_h^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_{ii} & L_{ih} \\ L_{hi} & L_{hh} \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

여기서 흐름중 k의 heat of transport인  $Q_k^*$  (k=i,h)는 비등온 나름계수와 등온 나름계수를 연결하는 에너지이다. 그러한 열 에너지 중 일부는 그 종이 자신의 자리에 있기 위한 에너지, 즉 partial molar enthalpy형태로 사용되므로 그 부분을 빼준다. 따라서 기준점을 어디에 잡든 무관하므로, 실험으로 측정 가능하며 그 형태는 각각의 연구자들에 의해 달리 표현되는데 본 연구에서는 Yoo에[49] 의해 정의된 방식으로 reduced heat of transport  $q_k^*$  로 아래와 같이 따로 정의하였다.

$$q_k^* = Q_k^* - \bar{H}_k \quad (3.43)$$

이때,  $\bar{H}_k$  는 흐름종 k의 partial molar enthalpy이다.

### 3.2 2×3 나뭇계수 행렬(2×3 transport coefficient matrix)

이번 절에서의 전개방식은 T.W. Lee[40]의 방식을 인용하여 전개를 해보겠다. T.W. Lee는 기존의 Eq. (3.30) 의 3×3 행렬에서 실험으로 측정 가능한 행렬로 변환하기 위해 새롭게 행렬을 정의했다. Eq. (3.42) 식을 전개해보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} L_{Qi} &= Q_i^* L_{ii} + Q_h^* L_{hi} \\ L_{Qh} &= Q_h^* L_{ih} + Q_h^* L_{hh} \end{aligned} \quad (3.44)$$

위 식을 기존의 흐름식인 Eq. (3.30)에 대입해서 정리하면,

$$J_{k(k=i,h)} = \sum_{m=i,h} L_{km} (X_m + Q_m^* X_Q) \quad (3.45)$$

이 된다. 여기에 앞선 구동력을 넣어서 정리하게 되면

$$J_{k(k=i,h)} = \sum_{m=i,h} L_{km} \left[ -\nabla \eta_m + (\eta_m - \bar{H}_m - q_m^*) \frac{\nabla T}{T} \right] \quad (3.46)$$

가 된다. 이때  $\eta = \bar{H} - T\bar{S}$  를 이용하여,  $\nabla T$  앞의 항들을 비등온나름 계수  $L_{kq}$  로 새롭게 정의한다면,

$$L_{kq(k=i,h)} = \sum_{m=i,h} L_{km} \left( \bar{S}_m + \frac{q_m^*}{T} \right) \quad (3.47)$$

로 표현 가능하다.

따라서 새롭게 정의된 흐름항은

$$J_{k(k=i,h)} = - \sum_{m=i,h} L_{km} \nabla \eta_m - L_{kq} \nabla T \quad (3.48)$$

가 되며, 이 모든 것을 이용한 2×3 Onsager 나름계수 행렬은 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} J_i \\ J_h \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{ii} & L_{ih} & L_{iq} \\ L_{hi} & L_{hh} & L_{hq} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla \eta_i \\ \nabla \eta_h \\ \nabla T \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

### 3.3 비등온나름계수(Nonisothermal transport coefficient)

앞서  $\nabla T$  앞의 항들을 비등온나름계수  $L_{kq}$  ( $k=i,h$ ) 로 새롭게 정의하였었다. 이때 비등온나름계수를 다시 한번 들여다 보면, Eq. (3.47)에서 등온나름계수인  $L_{km}$  과  $\bar{S}_m + \frac{q_m^*}{T}$  항으로 나눌 수 있었다. 이때 후자의 항을 transported entropy  $\bar{\bar{S}}_m (m=i,h)$  로 정의된다.

$$\bar{\bar{S}}_m \equiv \bar{S}_m + \frac{q_m^*}{T} \quad (3.50)$$

그렇다면 흐름항 행렬 Eq. (3.49)을 전개해보면

$$L_{ii} \nabla \eta_i + L_{ih} \nabla \eta_h + \nabla T \left( L_{ii} \bar{\bar{S}}_i + L_{ih} \bar{\bar{S}}_h \right) = -J_i \quad (3.51)$$

$$L_{hi}\nabla\eta_i + L_{hh}\nabla\eta_h + \nabla T\left(L_{hi}\bar{\bar{S}}_i + L_{hh}\bar{\bar{S}}_h\right) = -J_h \quad (3.52)$$

가 되며, 이 식들을 간접적 cross effect에 의한 항과 직접적 항을 따로 나눠서 표현 가능하다.

$$J_i = -L_{ii}\left(\nabla\eta_i + \bar{\bar{S}}_i\nabla T\right) - L_{ih}\left(\nabla\eta_h + \bar{\bar{S}}_h\nabla T\right) \quad (3.53)$$

$$J_h = -L_{hh}\left(\nabla\eta_h + \bar{\bar{S}}_h\nabla T\right) - L_{hi}\left(\nabla\eta_i + \bar{\bar{S}}_i\nabla T\right) \quad (3.54)$$

이때 만약 등온상태( $\nabla T = 0$ )라면,

$$J_i = -L_{ii}\nabla\eta_i - L_{ih}\nabla\eta_h \quad (3.55)$$

$$J_h = -L_{hh}\nabla\eta_h - L_{hi}\nabla\eta_i \quad (3.56)$$

로 표현 가능한 것이다.

다음은 이러한 transported entropy가 열기전력과 어떤 관계를 가지는지

알아보자. 그전에 Soret 평형상태에 대해서 잠시 언급하겠다. Soret 실험이란 어떤 닫힌계(closed system)에서 일정한 온도구배를 인가하는 실험을 말한다. 여기서 닫힌계란 외부분위기와 가스교환이 불가능한 차단된 계를 뜻한다. 이렇게 충분한 시간이 지난 뒤 steady state상태가 되면 농도차가 발생하여 열기전력을 측정할 수 있게 된다. 이때 Wagner[42]에 의해 제시된 형태는 다음과 같다.

$$\theta_k^{st} \equiv \frac{1}{z_k F} \left( \frac{d\eta_k}{dT} \right)_{J_o=0} \quad (3.57)$$

Soret평형에서는 물질/전하 이동이 없으므로 경계조건인  $J_i=0$ ,  $J_h=0$  이 된다. 또한 이때 위 첨자 ‘st’는 steady state상태를 뜻한다. 여기서  $\theta$  와  $\eta$  는 각각 열기전력과 전기화학 포텐셜을 의미한다. 이것을 Eq. (4.26)에 적용시키면

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} L_{ii} & L_{ih} & L_{iq} \\ L_{hi} & L_{hh} & L_{hq} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla \eta_i \\ \nabla \eta_h \\ \nabla T \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

가 되고, Eq. (3.47) 식을 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$L_{ii}\nabla\eta_i + L_{ih}\nabla\eta_h + \nabla T\left(L_{ii}\bar{\bar{S}}_i + L_{ih}\bar{\bar{S}}_h\right) = 0 \quad (3.59)$$

$$L_{hi}\nabla\eta_i + L_{hh}\nabla\eta_h + \nabla T\left(L_{hi}\bar{\bar{S}}_i + L_{hh}\bar{\bar{S}}_h\right) = 0 \quad (3.60)$$

Eq. (3.60)에  $\frac{L_{ih}}{L_{ii}}$  를 곱하고 Eq. (3.59)에 뺀 식과 Eq.(3.59)에서  $\frac{L_{ih}}{L_{hh}}$  를

곱하여 Eq. (3.60)을 빼면 각각 다음과 같다.

$$\left(1 - \frac{L_{ih}}{L_{ii}} \frac{L_{ih}}{L_{hh}}\right) \times \left(\nabla\eta_i + \bar{\bar{S}}_i \nabla T\right) = 0 \quad (3.61)$$

$$\left(1 - \frac{L_{ih}}{L_{ii}} \frac{L_{ih}}{L_{hh}}\right) \times \left(\nabla\eta_h + \bar{\bar{S}}_h \nabla T\right) = 0 \quad (3.62)$$

따라서

$$\nabla\eta_k + \bar{\bar{S}}_k \nabla T = 0 \quad (3.63)$$



의 관계식을 얻을 수 있다. Eq. (3.63) 식과 Wagner의 열기전력 Eq. (3.57)을 정리하면 결국 다음의 형태로 나타낼 수 있다.

$$\theta_k^{st} \equiv \frac{1}{z_k F} \left( \frac{d\eta_k}{dT} \right)_{J_O=0} = -\frac{1}{z_k F} \bar{S}_k \quad (3.64)$$

이렇게 steady state까지의 농도변화, 즉 이 시스템에서는 산소의 부정비량변화는 시간에 의존적일 수 밖에 없으며 시간함수로 나타낼 수 있다. 경계조건을 컨트롤하여 기전력의 변화에 따른 시간의존성에 대해서 알아보도록 하자.

### 3.5 비등온 조건하에 전기화학전지 기전력의 시간의존성

Soret 조건에서의 기전력은 시간에 따라 변화하여, 곧 system에서의 oxygen electrochemical potential이 변화하여 부정비량이 변하게 된다. 그렇듯 시간의존도는 chemical diffusivity를 결정하게 된다. 앞서 말했듯이 초반의 산소의 부정비량변화는 없지만, 양단의 온도차가 발생하게 된다면 시스템 내부에서의 산소가 이동하는 시간을 이용하여 이러한 산소 부정비량을 수식적으로 시간에 대한 함수로 표현이 가능하다면 kinetic 정보를 얻을 수 있을 것이다. Janek과 Korte는[37-39] 직접적으로 Ag 전도체를 대상으로 열기전력의 시간의존성 분석으로 인한 reduced heat of transport를 보고하였다. 또한 T. W. Lee 등[40] 은 이러한 시간의존성을 분석해(Analytic solution)를 구하여 chemical diffusivity까지 얻어내었다. 본 연구에서는 이러한 분석해를 바탕으로 기존의 Soret Condition이 아닌, 한쪽을 reversible electrode를 이용하여 실제로는 가스교환이 있음에도 불구하고 농도차를 유지할 하는 방법으로 새로운 경계조건을 세워 분석해를 얻어내는 것이다.

먼저 2×3 Onsager 나뭇계수 행렬과 국부적 평형 반응(Local equilibrium reaction)에서부터 시작해보자.



$$\nabla \mu_o = \nabla \eta_i + 2\nabla \eta_h \quad (3.66)$$

이온과 정공의 흐름밀도는

$$\begin{aligned} J_i &= -L_{ii}\nabla \eta_i - L_{ih}\nabla \eta_h - L_{iq}\nabla T \\ &= -L_{ii}\nabla \mu_o + (2L_{ii} - L_{ih})\nabla \eta_h - L_{iq}\nabla T \end{aligned} \quad (3.67)$$

$$\begin{aligned} J_h &= -L_{ih}\nabla \eta_i - L_{hh}\nabla \eta_h - L_{hq}\nabla T \\ &= -L_{ih}\nabla \mu_o + (2L_{hi} - L_{hh})\nabla \eta_h - L_{hq}\nabla T \end{aligned} \quad (3.68)$$

그리고 측정할 개회로 조건(Open Circuit Condition)을 적용시켜보면,

$$\sum z_k F J_k = 0 \quad (3.69)$$

$$\begin{aligned} \nabla \eta_h &= \frac{2L_{iq} - L_{hq}}{4L_{ii} + L_{hh} - 4L_{ih}} \nabla T + \frac{(2L_{ii} - L_{ih})}{(4L_{ii} + L_{hh} - 4L_{ih})} \nabla \mu_o \\ &= f \nabla T + \frac{t_i}{2} \nabla \mu_o \end{aligned} \quad (3.70)$$

이때  $t_i$ 와  $f$ 는 K-C Lee 등[41] 에 의해 다음과 같이 정의된다.

$$t_i = \frac{z_i FJ_i}{\sum_{k=i,h} z_k FJ_k} = \frac{2(2L_{ii} - L_{ih})}{(4L_{ii} + L_{hh} - 4L_{ih})} \quad (3.71)$$

$$\bar{f} = \frac{2L_{iq} - L_{hq}}{4L_{ii} + L_{hh} - 4L_{ih}} = \frac{t_i}{2} \bar{S}_i - t_h \bar{S}_h \quad (3.72)$$

위의 관계식들을 이용하여 산소 화학포텐셜 물매는 다음과 같이 표현 가능하다.

$$\nabla \eta_o = \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \nabla \delta + \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial T} \right)_\delta \nabla T = \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \nabla \delta - \bar{S}_o \nabla T \quad (3.73)$$

Eq. (3.73)과 Eq. (3.70)을 Eq. (3.66), Eq. (3.71-72)을 이용하여 정리하면

$$\nabla \eta_h = \frac{t_i}{2} \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \nabla \delta - \left( \bar{S}_h - \frac{t_i}{2} \frac{q_i^*}{T} + t_h \frac{q_h^*}{T} \right) \nabla T \quad (3.74)$$

와 같이 표현 가능하다. 특히 partial molar entropy와 reduced heat of

transport는 다음과 같은 관계들이 성립 가능하므로[42]

$$\bar{S}_o = \bar{S}_i + 2\bar{S}_h \quad (3.75)$$

$$q_o^* = q_i^* + 2q_h^* \quad (3.76)$$

다음과 같은 식도 가능하다.

$$\bar{\bar{S}}_o = \bar{\bar{S}}_i + 2\bar{\bar{S}}_h \quad (3.77)$$

따라서, Eq. (3.75-77)를 이용하여 Eq. (3.74)를 다시 한번 정리하면

$$\nabla \eta_h = \frac{t_i}{2} \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \nabla \delta - \left( \bar{\bar{S}}_h - \frac{t_i}{2} \frac{q_o^*}{T} \right) \nabla T \quad (3.78)$$

로 표현 가능하다.

이렇게 표현된 전자의 전기 화학 포텐셜로 열기전력 형태를 시간에 따라 나뉘서 표현할 수 있다. 온도를 인가한 이후, 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 초기 농도분배가 일어나지 않았을 때, 두번째는 중간영역으로써 시간에 따라 변화할 때, 마지막은 충분한 시간이 경과 후 Soret 평형상태가 되었을 때 이다.

먼저 초기농도 분배가 일어나지 않는다면 산소부정비량 변화는 0에 수렴한다.  $\nabla \delta(t \rightarrow 0) = 0$ . 즉, Eq. (3.78)에서 앞의 항이 사라지며, Wagner가 제시한 Eq. (3.57)을 이용하여 열기전력 형태로 바꾼다면 다음과 같다.

$$\theta_h^\circ = -\frac{1}{F} \left( \bar{S}_h - \frac{t_i}{2} \frac{q_o^*}{T} \right) \quad (3.79)$$

그리고 Soret평형상태에서는 열기전력이 앞서 Eq. (3.64)로

$$\theta_h^{st} = -\frac{1}{F} \bar{S}_h \quad (3.80)$$

와 같다. 이 두 식으로 얻을 수 있는 정보는 둘의 차를 이용하면

$$\theta_h^{st} - \theta_h^\circ = -\frac{1}{2F} t_i \frac{q_o^*}{T} \quad (3.81)$$

로써 ionic transference number와 산소원자의 reduced heat of transport의 곱을 얻어낼 수 있다. 이렇듯 초기상태의 열기전력과 Soret평형상태의 열기전력을 고려했었고 이번엔 열기전력의 시간의존성을 고려한 분석해를 T. W. Lee[40]의 방식으로 유도해보겠다.

$$\nabla \eta_h(t) = \frac{t_i}{2} \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \left( \frac{d\delta}{dT} \right) \left( \frac{\nabla \delta(t)}{\nabla \delta(t \rightarrow \infty)} \right) \nabla T(t \rightarrow \infty) - \left( \bar{s}_h - \frac{t_i}{2} \frac{q_o^*}{T} \right) \nabla T(t) \quad (3.82)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \left( \frac{d\delta}{dT} \right)_{t \rightarrow \infty} = \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \left( \frac{d\delta}{dT} \right)_{J_o=0} = -\frac{q_o^*}{T} \quad (3.83)$$

Soret 평형상태에서는 시편에서의 산소 흐름밀도는 0이 된다;  $J_o = 0$ .

이 식에서는 온도물매의 위치의존성은 없다고 가정하였다. 즉,

$$\nabla T \neq \nabla T(x); \nabla^2 T = 0 \quad (3.84)$$

$$\nabla T = \frac{\Delta T}{L} \quad (3.85)$$

이다. Fig.3.2. 에 한쪽이 reversible electrode로 인해 고정된 농도를 표현하면서 시간에 따른 농도변화를 개략화 해놓았다. 이제 농도와 시간, 위치와의 관계를 위해 Fick's 2<sup>nd</sup> Law에서부터 시작해보자.

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = -\nabla J_o \quad (3.86)$$

이 식에서 열기전력의 함수로 바꾸려면 화학포텐셜의 함수로 표현 하는것이 적절하다. 따라서 앞선 흐름밀도식 Eq. (3.67)과 아래의 Eq. (3.87)의 관계식을 이용하여 .조금의 변형을 할 것이다. 먼저 Eq. (3.86)식에서 우변을 변형하면,

$$J_o = J_i \quad (3.87)$$

$$\nabla J_o = -L_{ii}(1-t_i^*)\nabla^2 \mu_o \quad (3.88)$$

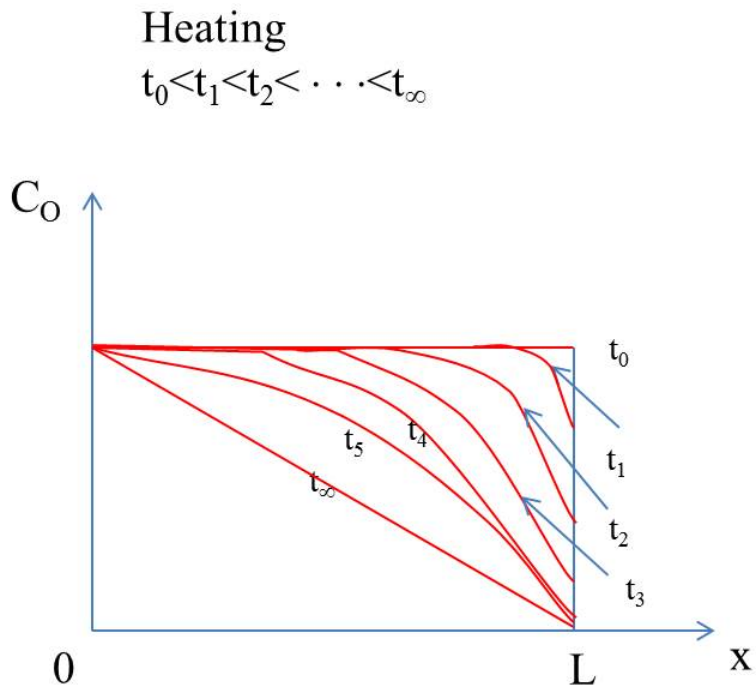
$t_i^*$  는 Lee와 Yoo에 의해 다음과 같이 정의하였다[41]. 또한 산소화학



포텐셜은 다음과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

$$d\mu_o = \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial C_o} \right)_T dC_o + \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial T} \right)_{C_o} dT \quad (3.89)$$

이 식을 시간에 대하여 미분하고  $\Delta T = T - T^\circ$  로써 기준온도  $T^\circ$  는



**Fig. 3.2.** The concentration variations of component oxygen depending on position during heating.

시간에 따라 변화지 않는다고 한다면,

$$\frac{d\mu_o}{dt} = \frac{\partial\mu_o}{\partial C_o} \frac{\partial C_o}{\partial t} + \frac{\partial\mu_o}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial\mu_o}{\partial C_o} \frac{\partial C_o}{\partial t} - \bar{S}_o \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \quad (3.90)$$

형태로 나타낼 수 있을 것이다.

즉 정리하자면

$$\frac{d\mu_o}{dt} + \bar{S}_o \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = L_{ii}(1-t_i^*) \frac{\partial\mu_o}{\partial C_o} \nabla^2 \mu_o \quad (3.91)$$

의 식이 된다. 이때 산소의 chemical diffusivity  $\tilde{D}_o$  는 K-C Lee 등[41]에 의해 다음과 같이 표현된다

$$\tilde{D}_o = L_{ii}(1-t_i^*) \frac{\partial\mu_o}{\partial C_o} \quad (3.92)$$

이 상태에서 해를 구하려면 너무 복잡하다. 따라서 Laplace변환을 이용하여 해를 구한 뒤 다시 역변환 해서 그 미분방정식을 푸는 방법을 이

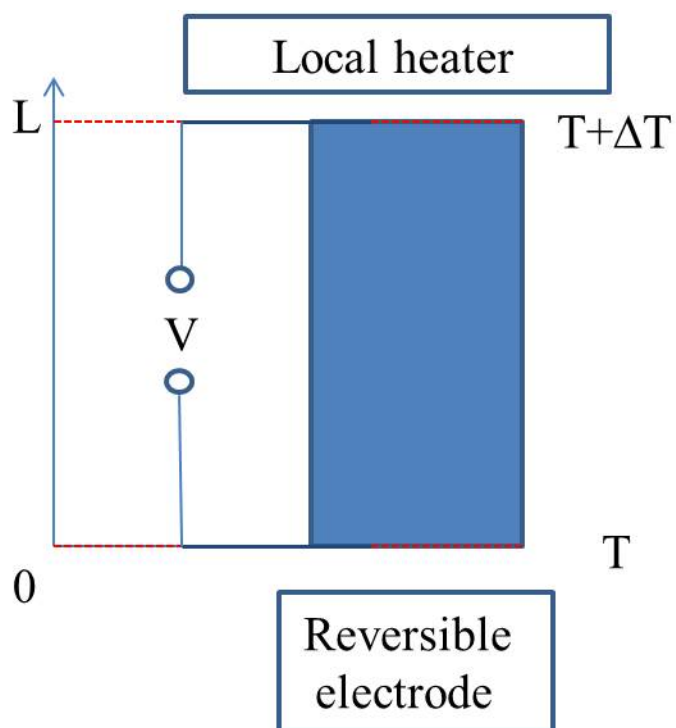
용한다. 그리기 위해서는 먼저 initial condition, boundary condition을 결정해야 한다. Fig. 3.3. 을 보면, 한쪽은 reversible electrode로 외부가스와 기체교환이 가능하며 반대쪽은 pt plate를 이용한 ion blocking condition electrode를 만들었다. 따라서 initial condition과 boundary condition은 다음과 같다.

$$\text{I.C. : } \mu_o(x,0) = \mu_o^0(T^0, \delta_0) - \bar{S}_o \nabla T^0 x \quad (3.93)$$

$$\text{B.C. : } \mu_o(0,t) = \mu_o^0(T_0, \delta_0) \quad \text{at } x=0 \quad (3.94)$$

$$\nabla \mu_o(L,t) = -\bar{S}_o \nabla T \quad \text{at } x=L \quad (3.95)$$

이때 L은 시편의 길이, 위 첨자와 아래첨자의  $T^0$  는 Heater를 켜기 전 온도를 뜻한다.



**Fig. 3.3.** The schematic of the constructed electrochemical cell which has one side with reversible electrode, the other side with ion blocking electrode

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mu_o + x\nabla T \bar{S}_o) = \tilde{D}_o \nabla^2 \mu_o \quad (3.96)$$

이제 위 식을 Laplace 변환해보겠다. 표기를 간단하게 하기 위해 T.W. Lee[40] 가 사용했던 방식으로  $L\{\mu_o(x, t)\} = \bar{\mu}_o(x, s) = \bar{\mu}_o$  ,  
 $L\{\nabla T(t)\} = \nabla \bar{T}(s) = \nabla \bar{T}$  로 표기하였다.

$$L\left\{\frac{\partial}{\partial t}(\mu_o + x\nabla T \bar{S}_o)\right\} = s\bar{\mu}_o + sx\nabla \bar{T} \bar{S}_o - \left[\mu_o^0 - \bar{\bar{S}}_o \nabla T^0 x + \nabla T \bar{S}_o x\right] \quad (3.97)$$

$$L\{\tilde{D}_o \nabla^2 \mu_o\} = \tilde{D}_o \nabla^2 \bar{\mu}_o \quad (3.98)$$

이다. 따라서  $L\left\{\frac{\partial}{\partial t}(\mu_o + x\nabla T \bar{S}_o)\right\} = L\{\tilde{D}_o \nabla^2 \mu_o\}$  를 적용시켜 정리하면

다음과 같은 일반해를 얻을 수 있으며 여기서  $q^2 = \frac{s}{\tilde{D}_o}$  로 표현하였다.

$$\bar{\mu}_o = ae^{qx} + b^{-qx} - \bar{S}_o \nabla \bar{T} x + \frac{\mu_o^0 - \bar{\bar{S}}_o \nabla T^0 x + \bar{S}_o \nabla T^0 x}{q} \quad (3.99)$$

이제 boundary condition을 적용시켜보면

$$\bar{\mu}_o(0,t) = a + b + \frac{\mu_o^0}{q} = \frac{\mu_o^0}{q} \quad (3.100)$$

$$\nabla \bar{\mu}_o(L,t) = q(ae^{qL} - b^{-qL}) - \bar{S}_o \nabla \bar{T} - \frac{-\bar{\bar{S}}_o \nabla T^0 + \bar{S}_o \nabla T^0}{q} = -\bar{\bar{S}}_o \nabla \bar{T} \quad (3.101)$$

가 되고 두식을 연립하여 풀면 다음의 두 수식을 얻게 된다.

$$a = -b \quad (3.102)$$

$$qa \times 2 \cosh qL = -S_o^* \nabla \bar{T} + S_o^* \frac{\nabla T^0}{q} = -S_o^* \left( \nabla \bar{T} - \frac{\nabla T^0}{q} \right) \quad (3.103)$$

즉, a와 b는 다음과 같다.

$$a = -S_o^* \left( \nabla \bar{T} - \frac{\nabla T^0}{q} \right) \frac{1}{2q \cosh qL} \quad (3.104)$$

$$b = S_o^* \left( \nabla \bar{T} - \frac{\nabla T^0}{q} \right) \frac{1}{2q \cosh qL} \quad (3.105)$$

따라서 Eqs. (3.100-105)를 정리하여 Eq. (3.99)에 대입한다면

$$\bar{\mu}_o = -S_o^* \left( \nabla \bar{T} - \frac{\nabla T^0}{q} \right) \frac{\sinh qx}{q \cosh qL} - \bar{S}_o \nabla \bar{T} x + \frac{\mu_o^0 - S_o^* \nabla T^0 x}{q} \quad (3.106)$$

과 같이 표현된다. 이렇게 얻어진 식을 다시 Laplace 역변환(inverse transformation) 시켜야 한다. 그렇다면 필요한 항을 떼어내서 각각 역변환 해보겠다.

$$\begin{aligned} L^{-1} \left\{ \left( \nabla \bar{T} - \frac{\nabla T^0}{q} \right) \times \frac{\sinh qx}{q \cosh qL} \right\} \\ = (\nabla T^\infty - \nabla T^0) \times \frac{2L}{\pi^2} \sum_{i=0} \left\{ (-1)^i \sin \frac{(i + \frac{1}{2})\pi x}{L} \frac{1 - e^{-(i + \frac{1}{2})^2 \omega t}}{\left( i + \frac{1}{2} \right)^2} \right\} \end{aligned} \quad (3.107)$$



이때  $\varpi = \frac{1}{\tau} = \frac{\pi^2 \widetilde{D}_o}{L^2}$  로 표현하며 relaxation frequency를 나타낸다. Eq.

(3.106)의 식을 역변환하고 Eq. (3.107)를 이용하면, 다음과 같이 정리된다.

$$\begin{aligned} \mu_o = & \mu_o^0 - S_o^* \nabla T^0 x - \bar{S}_o \nabla T x - S_o^* (\nabla T^\infty - \nabla T^0) \\ & \times \frac{2L}{\pi^2} \sum_{i=0} \left\{ (-1)^i \sin \frac{(i+\frac{1}{2})\pi x}{L} \left[ \frac{1}{\left(i+\frac{1}{2}\right)^2} - \frac{e^{-(i+\frac{1}{2})^2 \varpi t}}{\left(i+\frac{1}{2}\right)^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.108)$$

이때, 다음의 함수에 대해서 생각해보자.

$$\frac{2L}{\pi^2} \sum_{i=0} \left\{ (-1)^i \sin \frac{(i+\frac{1}{2})\pi x}{L} \frac{1}{\left(i+\frac{1}{2}\right)^2} \right\} \equiv x \quad (3.109)$$

위 식을  $x$ 로 가정한 뒤, 그 가정이  $0 \leq x \leq L$  Fourier sine series내에서 성립함을 보이겠다. 먼저 Fourier transform을 고려해보면,

$$\sum_{i=0} \left\{ A_i \sin \left( i + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} x \right\} \quad (3.110)$$

그리고 Fourier 계수를 구하기 위해 직교 성분을 이용하여 정적분했을 때 cosine성분을 0을 만들기 위해 양변에  $\sin \left( i + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} x$  를 곱해준 뒤 적분한다. 그렇게 구한 Fourier 계수는 다음과 같다.

$$A_i = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin \left( i + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} x \quad (3.111)$$

가 되고 적분을 풀면

$$A_i = \frac{2L}{\pi^2} (-1)^i \frac{1}{\left( i + \frac{1}{2} \right)^2} \quad (3.112)$$

로 올바른 가정을 하였음을 알 수 있다. 다시 돌아와 Eq. (3.108)식에 Eq.

(3.109)을 대입하여 정리한다. 또한 온도의 변화는 매우 빨라, 즉  $\nabla T - \nabla T^0 \approx \nabla T^\infty - \nabla T^0$  이라 가정하면, 정리한 식이 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \mu_o &= \mu_o^0 - \bar{\bar{S}}_o \nabla T x + S_o^* (\nabla T - \nabla T^0) \\ &\times \frac{2L}{\pi^2} \sum_{i=0} \left\{ (-1)^i \sin \frac{(i + \frac{1}{2})\pi x}{L} \frac{e^{-(i + \frac{1}{2})^2 \omega t}}{\left(i + \frac{1}{2}\right)^2} \right\} \end{aligned} \quad (3.113)$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_o &= \mu_o(x=L) - \mu_o(x=0) \\ &= -\bar{\bar{S}}_o \Delta T + S_o^* (\Delta T - \Delta T^0) \times \frac{2}{\pi^2} \sum_{i=0} \frac{e^{-(i + \frac{1}{2})^2 \omega t}}{\left(i + \frac{1}{2}\right)^2} \end{aligned} \quad (3.114)$$

$$\begin{aligned} \Delta \eta_h &= \eta_h(x=L) - \eta_h(x=0) \\ &= -\bar{\bar{S}}_h \Delta T + \frac{t_i}{2} \frac{q_o^*}{T} (\Delta T - \Delta T^0) \times \frac{2}{\pi^2} \sum_{i=0} \frac{e^{-(i + \frac{1}{2})^2 \omega t}}{\left(i + \frac{1}{2}\right)^2} \end{aligned} \quad (3.115)$$

따라서 local heater로 온도차를 주었을 때 변화하는 기전력을 시간과 온도차( $\Delta T$ )를 변수로 하는 종속변수를 비선형최소자승법(NLLS-fitting)하

여 chemical diffusivity( $\widetilde{D}_o$ ), reduced heat of transport( $q_o^*$ ) 와 transference number( $t_i$ ) 와의 곱의 형태, 그리고 transported entropy of hole  $\overline{S}_h$  를 얻을 수 있다.

**Table. 3.1.** Summary of analytic solution for the constructed cell

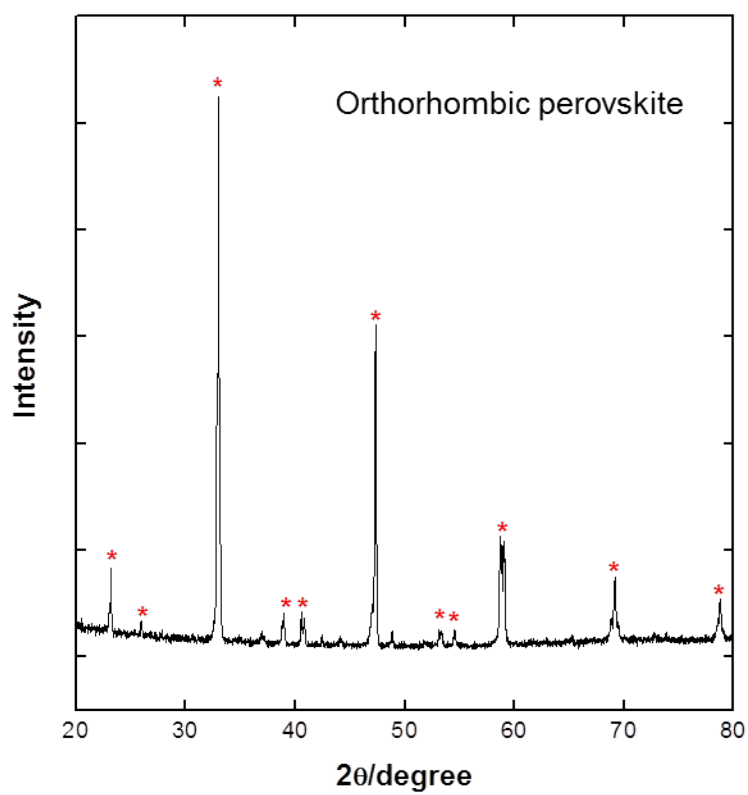
| Cell               |  |
|--------------------|--|
| Top Electrode      | Reversible Electrode   |
| Bottom Electrode   | Ion blocking Electrode   |
| Assumption         | $\nabla T \neq \nabla T(x); \nabla^2 T = 0$<br>$\nabla T = \frac{\Delta T}{L}$<br>$\nabla T - \nabla T^0 \approx \nabla T^\infty - \nabla T^0$   |
| Laplace Transform  | $L \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\mu_o + x \nabla T \bar{S}_o) \right\} = L \left\{ \tilde{D}_o \nabla^2 \mu_o \right\}$  |
| Initial Condition  | $\mu_o(x, 0) = \mu_o^0(T^0, \delta_0) - \bar{\bar{S}}_o \nabla T^0 x$  |
| Boundary Condition | $\mu_o(0, t) = \mu_o^0(T_0, \delta_0) \quad \text{at } x = 0$<br>$\nabla \mu_o(L, t) = -\bar{\bar{S}}_o \nabla T \quad \text{at } x = L$   |
| Analytic Solution  | $\mu_o(x = L, t) - \mu_o(x = 0, t)$<br>$= -\bar{\bar{S}}_o \Delta T + S_o^* (\Delta T - \Delta T^0) \times \frac{2}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{-\left(i+\frac{1}{2}\right)^2 \omega t}}{\left(i + \frac{1}{2}\right)^2}$<br>$\eta_h(x = L, t) - \eta_h(x = 0, t)$<br>$= -\bar{\bar{S}}_h \Delta T + \frac{t_i}{2} \frac{q_o^*}{T} (\Delta T - \Delta T^0) \times \frac{2}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{-\left(i+\frac{1}{2}\right)^2 \omega t}}{\left(i + \frac{1}{2}\right)^2}$ |

## 4. 실험방법

### 4.1 시편제작

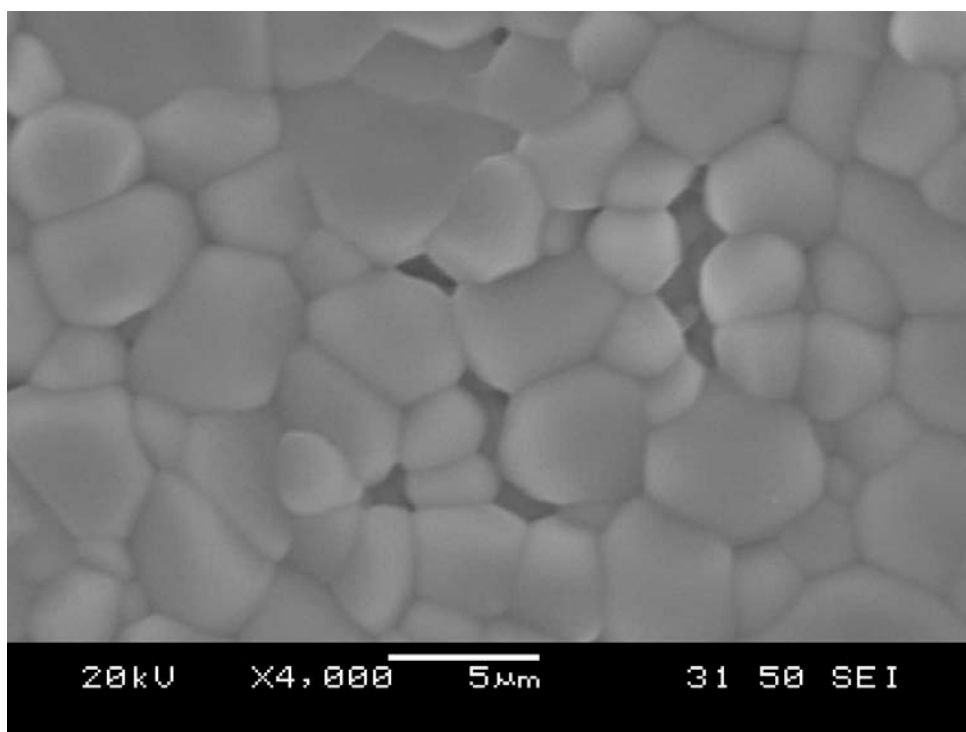
먼저  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ 는  $\text{CaCO}_3$  (99.9%; Alfa Aesar, USA),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ (99.9%; Aldrich, USA), 그리고  $\text{TiO}_2$ (99.9%; Aldrich, USA)를 사용하여 전통적 고상법(conventional solid state method)을 이용하여 합성하였다. 이렇게 정량 비율을 넣어서 파우더를 고순도 에탄올(99.9% Dae-jung Chemicals and Metals Co. Ltd, Korea)로 녹인 후, 5시간을 planetary milling을 하여 고루 잘 섞이도록 하였다. 그렇게 녹인 파우더와 에탄올 혼합물을 가열하여, 용매를 다 제거한 후, 100 °C 오븐에서 하루 동안 건조시켰다. 그 후, 1200 °C에서 하소 시켜서 상을 만들었다. 그렇게 만들어진 파우더를 다시 한번 더 planetary milling을 통하여 8시간동안 분쇄시켰다. 그렇게 분쇄시킨 파우더를 알루미나 유발을 이용하여 더 잘게 분쇄시켰다. 잘 분쇄된 파우더를 150 $\mu\text{m}$ 의 mesh를 이용하여 걸러낸 뒤, 몰드(mold)로 성형하였다. 그 다음, 시편을 냉간 동방 압축 법(Cold Isostatic Pressing)을 통하여 200MPa크기로 압축한다. 그렇게 해서 만들어진 시편을 1550 °C에서 공기중에 10시간동안 열처리 하여 소결(sintering)하였다. 만들어진 시편의 아르키메데스 법(Archimedes method)으로 측정한 벌크 밀도는 약 96%임을 알 수 있었다. 전기전도도 실험은 저속 절단기(Buehler, Isomet<sup>TM</sup>, low speed saw)를 이용하여 3.9 × 3.8 × 11.3 mm<sup>3</sup>의 bar형태로 가공하였으며 열기전력 실험은 반지름이 7.8mm 이며 높이가 9.53mm인

disk 형태로 가공하였다. 이렇게 만들어진 시편을 사포와 다이아몬드 현탁액(diamond suspension)을 이용하여 1  $\mu\text{m}$ 까지 polishing 하였다. XRD로 상을 확인해본 결과 하나의 상(single phase)으로 형성 됨을 Fig 4.1. 을 통하여 확인할 수 있었다. 그러나 reference의 Calcium Titanate에서 약간의 shift가 있었는데, 이것은 acceptor역할을 위한 scandium의 10m/o acceptor doping으로 인한 것으로 예상된다. 또한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6360, Japan)을 이용하여 표면을 관찰해보았다. 그렇게 하여 측정한 결정립 크기(grain size)는 Fig. 4.2. 에 나타냈으며 그 크기는 다음과 같다.



**Fig. 4.1.** X-ray Diffraction pattern of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ .





**Fig. 4.2.** Scanning Electron Microscope of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ .

## 4.2 산소분압 조절

본 연구에서 산소분압은 산화 분위기,  $10^{-5} < P_{O_2} / atm < 1$ , 환원 분위기,  $P_{O_2} / atm < 10^{-5}$ , 에서 조절하였으며 본 실험에서 산소 분압의 조절은  $N_2/O_2$  혼합 기체 그리고  $CO/CO_2$  혼합 기체를 사용하였다.  $N_2$  기체의 산소 분압은 약  $10^{-5}$  기압, 그리고 순수한 산소는 1 기압 이므로  $N_2/O_2$  혼합 기체를 적절한 비율로 잘 섞으면 그 중간 분위기를 만들 수 있다. 이때는 온도와 무관하며 비율이 중요하다. 반면 환원성 분위기는  $CO/CO_2$  혼합 기체를 이용하였는데, Gaskell[43] 에 의해 정리된 평형반응 상수 식을 이용한다.  $CO$ 와  $CO_2$ 가 반응을 한뒤 적절한 평형반응을 이루게 되는데 그때 생성되는 산소는 온도, 그리고 가스들의 분압에 의해 결정된다.



$$\frac{1}{2} \log P_{O_2} = \log \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) - \frac{282400}{2.303RT} + \frac{86.81}{2.303R} \quad (4.2)$$

산소 분압의 측정은 electrolyte의 특징을 이용한 YSZ 산소 센서를 이용하여 측정하였다. YSZ 산소 센서란 바깥과 안쪽의 분위기를

달리하여 발생하는 농도차이에 따른 기전력 측정을 기본으로 한다. 즉, 측정하고자 하는 혼합기체의 분압을 두 기체의 농도 차이에 따라 발생하는 기전력을 이용한다. 즉, Eq. (4.3)의 Nernst 방정식 [44] 으로부터 산소 분압을 계산할 수 있다..

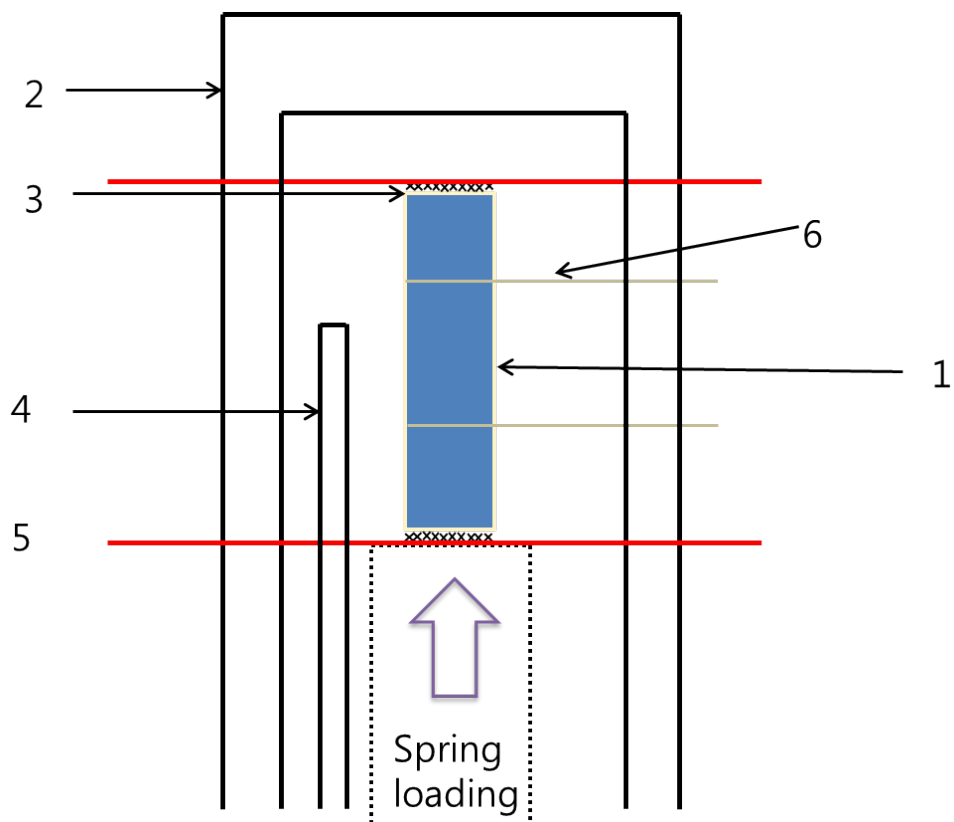
$$E = \frac{RT}{4F} \int_{P_{O_2}^{ref}}^{P_{O_2}} t_i d \ln P_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \quad (4.3)$$

### 4.3 전기전도도 실험

전기 전도도 측정실험에는 AC impedance 분석법, 직류 4단자법이 있다. AC impedance는 교류전압을 이용하여 전류의 위상변화를 관찰함으로써 복소임피던스를 얻은 뒤 입계, 입경 및 전극 등의 각각의 구성 요소 저항을 분리해서 얻는다. 이는 각각을 따로 분리해 낼 수 있는 장점이 있는 반면, 과전압에 의해 생길 수 있는 평형 전기전도도 크기에 대한 오류, 그리고 시간에 대한 전도도 변화관찰 등의 어려움으로 인하여, 주전도 기구의 변화를 관찰하기 어려워 직류 4단자법을 선택하였다.

따라서, 앞서 제작한 가공된 bar형태의 시편으로 전기화학셀 제작은 4 probe conductivity method 방법을 기반으로 하였다. 잘 polishing된 시편의 1/3 근처 부분에 저속 절단기를 이용하여 모서리부분에 홈을 내었다.

전극 형성을 위해 홈을 낸 부분에 pt-paste(Engelhard LOT# M37293, USA)를 도포한 뒤, pt-wire를 잘 묶어서 전극을 만들었다. 이때 전극 사이의 거리는 5.6mm 이다. 그리고 시편 양단 또한 pt-paste를 잘 도포하였으며 그 바로 위는 pt-wire와 pt-gauze(Aldrich)를 올렸다. 이렇게 만들어진 시편을 1000°C에서 3시간 동안 열처리 하여 시편과의 접착을 좋게 하여 reversible 전극을 형성하였다. 그렇게 해서 만들어진 전기화학셀의 개략화는 Fig. 4.3. 에 나타냈다. 측정은, 바깥쪽 전극에는 전류 공급기(Current source, Keithley 2200)을 통해 전류를 흘려주었고 안쪽 전극으로 전위차를 멀티미터(Digital Multimeter Keithley 196)을 이용하여 측정하였다. 전류가 0일 때 읽혀지는 off-set요인을 제거하기 위해 시편을 furnace의 Hot Zone에 위치할 수 있도록 조절하였으며, 총 7개 이상의 전류량으로 부터 I-V를 측정하여, 선형 회귀 분석(linear regression)을 통하여 기울기로부터 시편 저항을 계산한 뒤 전도도를 구하였다.



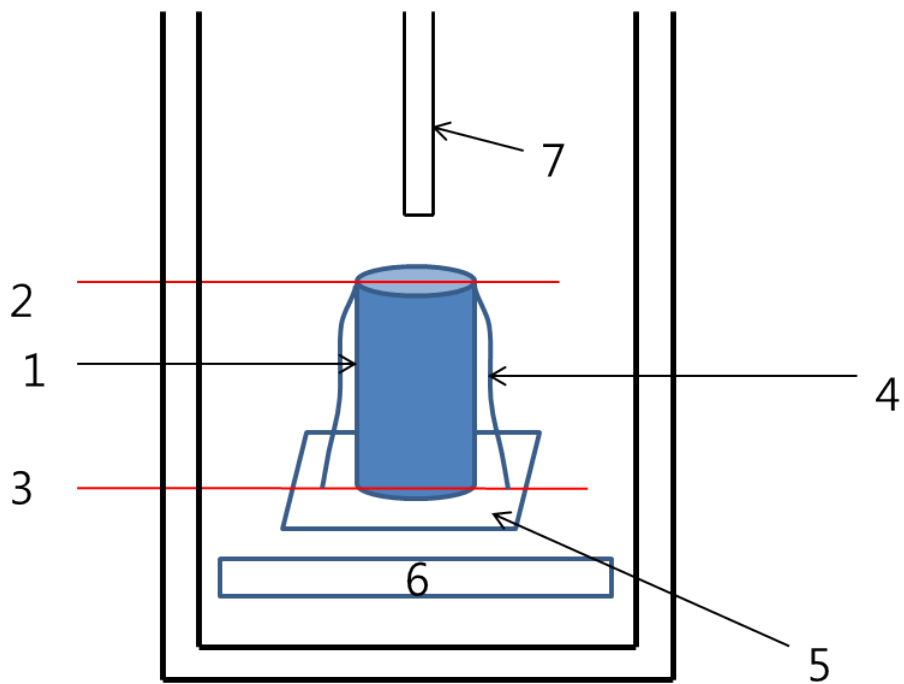
**Fig. 4.3.** Schematic of the constructed conductivity cell

1: specimen, 2: outer alumina tubing, 3,5: reversible electrode, 4: gas inlet 6: Pt inner probe

#### 4.4 비등온 차단 열기전력 실험

비등온 차단 열기전력 실험을 위해 전기화학셀 제작은 앞서 가공된 disk형태의 시편을 이용하였다. bar형태가 아닌 disk로 가공한 이유는 나중에 설명할 것이다. 먼저 시편 양단에 s-type의 열전대(thermocouple)을 이용하여 전자탐침의 2번과 3번을 통하여 얻는 전기신호  $V$ 의 기전력(EMF)을 읽고, 온도의 변화를 측정 하기 위해 온도를 또한 측정할 수 있는 전극을 만들었다. 시편 위쪽은 thermocouple과 pt-gauze를 이용하여 reversible 전극을 만들었다. 시편의 아래쪽 전극은 이온 차단 전극을 만들기 위하여 electronic conductor인 pt-foil(Aldrich)을 이용해 이온의 흐름을 막았다. 시편과 pt-foil사이에 thermocouple을 넣기 위하여 저속절단기(low speed saw)를 이용하여 0.2mm의 thermocouple을 넣기 위한 홈을 만들었다. Fig. 4.5. 에 광학현미경으로 본 사진처럼 홈의 폭은  $0.43 \pm 0.02$  mm 이다. 그렇게 만들어진 홈에 접촉저항을 줄이면서 동시에 접촉강화를 위해 pt-paste를 잘 도포한 뒤 thermocouple을 넣고 그 아래에 pt-foil을 부착하였다. 이렇게 만들어진 시편을 1000°C 온도에서 3시간동안 유지하여 전극과 시편 사이의 부착을 강화시키며, 빈틈이 없도록 하였다. 또한 pt-foil아래에 local heater를 놔두어 heater에 DC supply를 이용하여 양단의 온도차이를 만들 수 있게끔 하였다. 이러한 local heater는 알루미나 판(alumina plate)에 0.2mm 두께의 pt-wire를 부착하여 전기저항을 이용한 원리로 만들어졌다. 또한 주변 가스와 시편내부 산소의 기체교환을 막기위해 glass(borosilicate)를 이용하였다. 본 연구에서 사용된 Sc-

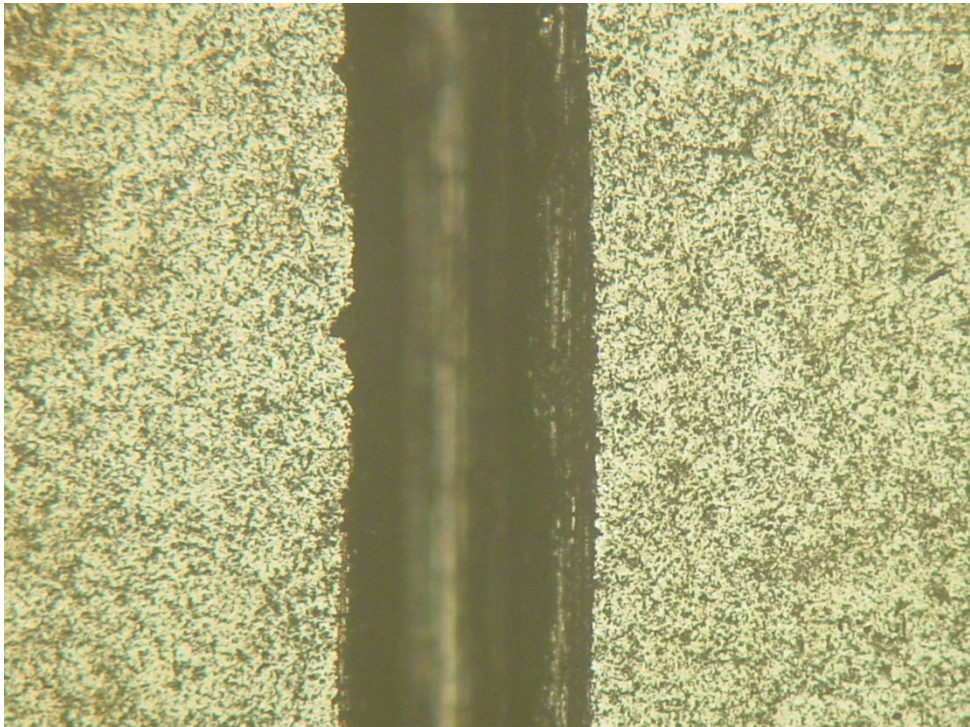
doped  $\text{CaTiO}_3$ 와의 reaction test를 위해 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 한 결과를 Fig. 4.5. 에 나타내었다. 시편에 glass를 바르고 약 72 시간 경과 후 EDS 분석을 하였다. 그 결과, 약  $9\mu\text{m}$ 의 반응층을 발견하였으며 이때의 diffusivity는 약  $D = 1.95 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{s}$  로써 실험하는데 걸리는 시간에 비해, 또한 준비된 시편의 전체 부피대비 영향은 미미할 것 이라고 판단하였다. 이렇게 구성된 전기화학셀을 Fig. 4.4. 에 나타내었다.



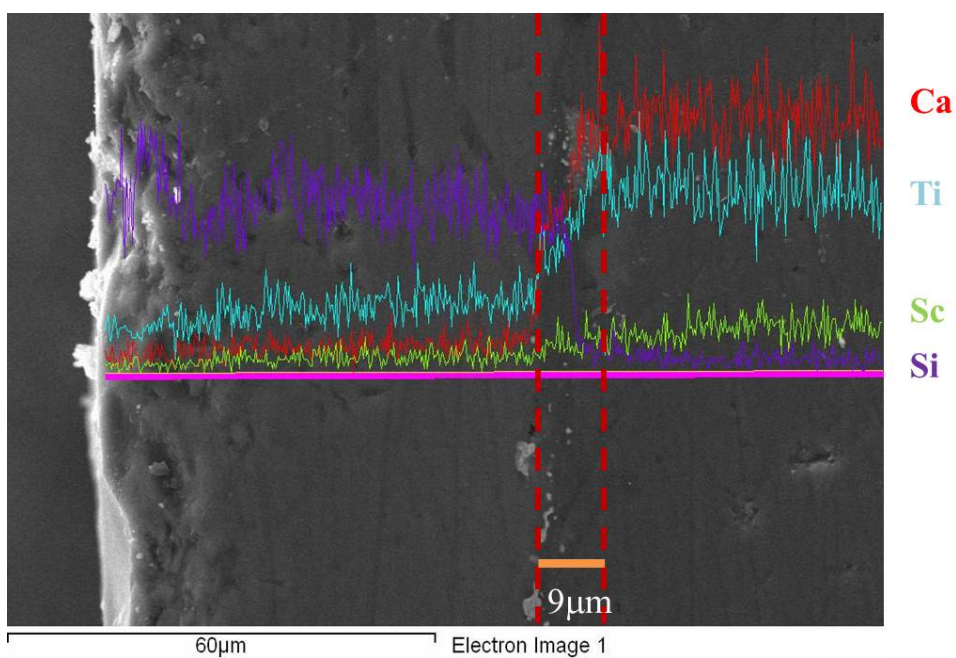
**Fig. 4.4.** Schematic of the constructed nonisothermal cell

1: specimen, 2,3: S-type thermocouple, 4: glass, 5: pt foil, 6: local heater, 7: gas inlet





**Fig. 4.5.** Top view of notch made on the specimen where it represents thermocouple wire embedded inside.



**Fig. 4.6.** Line scanning profile collected by Energy Dispersive Spectroscopy of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  with glass

## 5. 결과 및 분석

### 5.1 전기전도도 결과

전체 전기전도도 측정으로부터  $\sigma_{ion}$ ,  $D_{V_o}$ ,  $t_{ion}$  를 분리해보겠다. Song 등 [50]의 방식으로 전도도식을 유도해보겠다. 전체 전도도는 전자 전기전도도와 이온의 전기전도도 합으로 나뉘서 생각할 수 있다. 수식으로 표현해보면 다음과 같다.

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (5.1)$$

또한 산소빈자리의 농도는 의도적으로 넣어준 Sc의 양에 의해 고정되므로 이온의 전기전도도는 산소분압에 무관하다고 볼 수 있다.

$$[Sc'_{Ti}] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] \quad (5.2)$$

이제 전자와 정공의 전기전도도를 고려해보겠다. 전기전도도란 앞서 말했듯 농도와 이동도의 곱의 형태로 나타내어진다. 즉

$$\sigma_{el} = \sigma_n + \sigma_p = en\mu_n + ep\mu_p \quad (5.3)$$

이며 사용한  $\mu$  는 이동도(mobility)를 나타내며 화학포텐셜과 혼동하지 말아야 할 것이다. 전자의 전기전도도와 정공의 전기전도도는 어떤 산소분압에서 만나게 될 것인데 그때의 산소분압을  $P_{O_2}^*$  이면, 다음과 같은 관계식을 나타낼 수 있다.

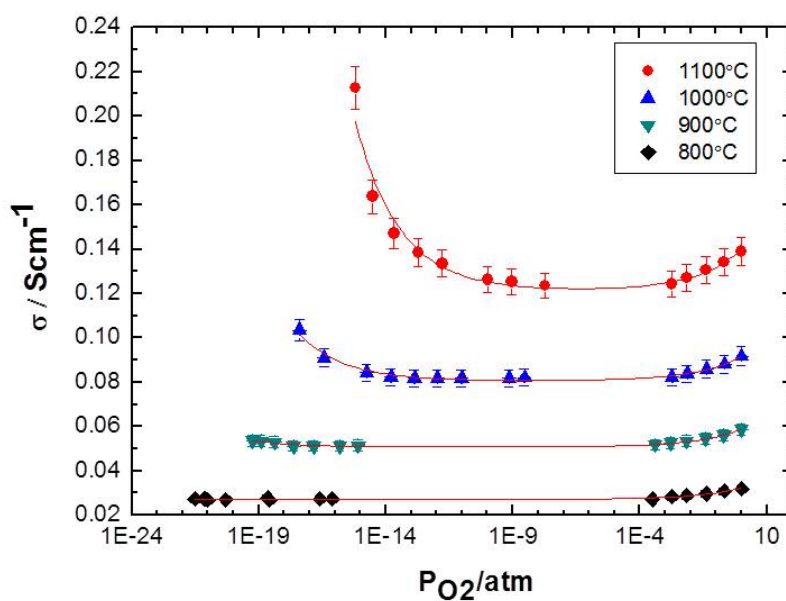
$$\sigma_n = \frac{\sigma_{el,m}}{2} \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{-1/4}, \quad \sigma_p = \frac{\sigma_{el,m}}{2} \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right)^{1/4} \quad (5.4)$$

hyperbolic cosine 함수의 정의에 따라, 전도도 표현을 다음과 같이 바꿀 수 있다.

$$\sigma_{el} = \sigma_n + \sigma_p = \sigma_{el,m} \cosh \left( \frac{1}{4} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right) \quad (5.5)$$

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{ion} = \sigma_{el,m} \cosh\left(\frac{1}{4} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*}\right) + \sigma_{ion} \quad (5.6)$$

Fig. 5.1. 은 Sc 10m/o 들인  $\text{CaTiO}_3$ 의 등온 전기전도도 결과이다. 산소분압은 산화분위기에서  $\text{N}_2/\text{O}_2$  가스를 적절하게 섞어서 열역학적 분위기를 조절하였고 환원분위기에서는  $\text{CO}/\text{CO}_2$  혼합을 하여 산소분압을 조절하였다. 온도는 at  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  각각에 대해서 측정하였고 산소분압에 따라 각각 나타내었다. 네 온도에서 모두  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 의 기울기에서 산소분압이 증감함에 따라서 전기전도도가 일정한 값을 가지다가 다시  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/4}$ 의 기울기를 따르는 거동을 나타내고 있다. 기존 undoped의 경우를 생각해보면  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$  부터 시작하여 산소분압의 증가에 따른 기울기 변화가 각각  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ ,  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/4}$ ,  $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$ 을 따르는 경향을 보임에 비해, 현재는 -1/4 승, 1/4 승을 따르는 이유는 앞서 말했듯 산소빈자리 농도가 반개의 농도에 의해 고정되는 결함영역에 속한다고 볼 수 있다. 따라서 결함영역이 각각 등온 전기전도도는  $[Sc'_Ti] = 2[V_o^{\bullet\bullet}]$ 에 따라  $n \propto P_{O_2}^{-1/4}$ ,  $p \propto P_{O_2}^{1/4}$ 의 거동을 나타내고 있으며, 과량의 의도적인 불순물에 의해 중간영역에서는 이온전도도가 전자나 정공의 전기전도도보다 큰 것을 알 수 있다. 또한 온도가 내려감에 따라 그 영역이 점차 확장되어 가고 있음을 알 수 있다. Hyperbolic cosine 함수인 Eq. (5.6)의 식으로 등온 전기 전도도를 비선형최소자승법(Non-Linear Least Square,



**Fig. 5.1.** Electrical conductivity isotherms of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  at  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ , and  $800^\circ\text{C}$ . The solid lines are the results by NLLS-fitting.

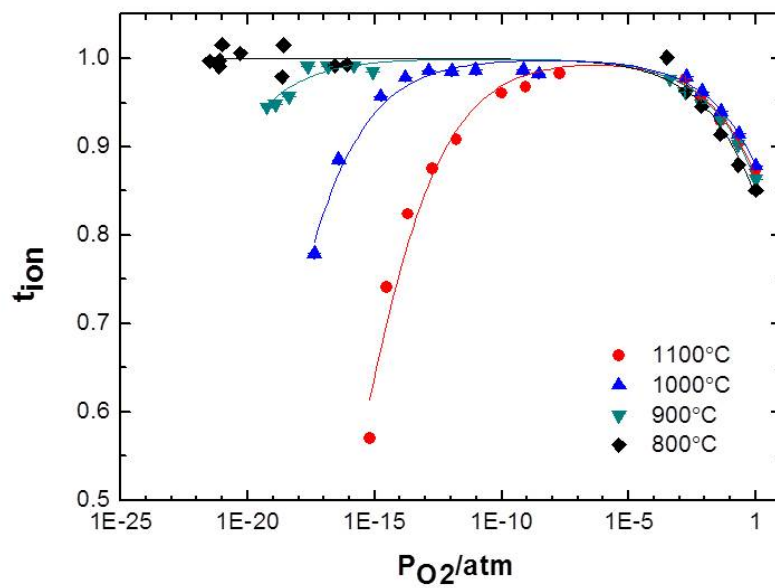
NLLS)으로 best fitting이 잘 맞다 는 것을 알 수 있다. 또한 그 결과,  $\sigma_{ion}, \sigma_{el,m}, P_{O_2}^*$  를 분리해낼 수 있었다. 이러한 결과를 Table 5.1 에 나타내었다. 또한 이온 나름계수(ion transference number)는 다음의 식에 의해 표현 가능하다.

$$t_i = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma} \quad (5.7)$$

따라서 Eq. (5.6)으로 얻어진 이온 전기전도도를 이용하여 Eq. (5.7)로 이온 나름계수를 계산할 수 있다. 계산된 이온 나름계수를 산소분압에 따라 Fig. 5.2. 에 나타내었다.

이렇게 얻은 측정된 이온전도도를 온도에 따라 나타낸 그래프를 Fig. 5.3. 에 나타내었다. 측정된 범위 내에서 이온전도도는 경향의 벗어남 없이 얻은 네 온도의 데이터로 NLLS Fitting을 통하여 시켜서 얻은 식은 다음과 같다.

$$\sigma_{ion} T = (8.71 \pm 1.30) \times 10^4 \exp \left[ -\frac{0.74 \pm 0.02 eV}{kT} \right] \quad (5.8)$$



**Fig. 5.2.** Ion transference number isotherms of  $CaTi_{0.9}Sc_{0.1}O_3$  at  $1100^{\circ}C$ ,  $1000^{\circ}C$ ,  $900^{\circ}C$ , and  $800^{\circ}C$ . The solid lines are the calculated theoretical curve.



비교를 위해 다른 연구자들의  $\text{CaTiO}_3$ 에 다른 물질을 들인 경우와, 대표적인 electrolyte 물질인 YSZ의 이온전도도와 함께 나타내었다. Hashimoto등[29]은 Ga10 m/o을 들인  $\text{CaTiO}_3$ 의 활성화엔탈피가 1.01eV, Sc m/o을 들인  $\text{CaTiO}_3$ 의 활성화엔탈피는 0.79eV라 보고하였고, Takahashi[27] 등은 Al 20m/o을 들인  $\text{CaTiO}_3$ 의 활성화엔탈피는 1.18eV라고 보고하였다. 또한 YSZ의 경우에 Yoo등[46]은 1.03eV라고 보고한바 있다. 본 연구에서 Sc 들인  $\text{CaTiO}_3$ 의 경우 활성화엔탈피는 0.74eV정도로 다른 물질에 비하여 활성화 에너지가 낮다는 것을 확인할 수 있었을 뿐만 아니라, 기존의 연구자가 측정한 Sc-doped  $\text{CaTiO}_3$ 에 상응하다는 것을 확인할 수 있었으며 재현성(reproducibility)을 확인할 수 있었다. 이 결과에 따르면 같은 양을 들여도 반개 불순물의 종류에 따라 산소빈자리의 나뉠도 영향을 받을 것이라는 것이다.

또한, 산소빈자리 농도가 반개의 Scandium 이온에 의해 고정되므로 Nernst-Einstein 관계식을 이용하여 이온전도도를 변형시킬 수 있다. 즉,

$$\sigma_{ion} = \frac{4e^2}{kT} [V_o^{\bullet\bullet}] D_{V_o^{\bullet\bullet}} \quad (5.9)$$

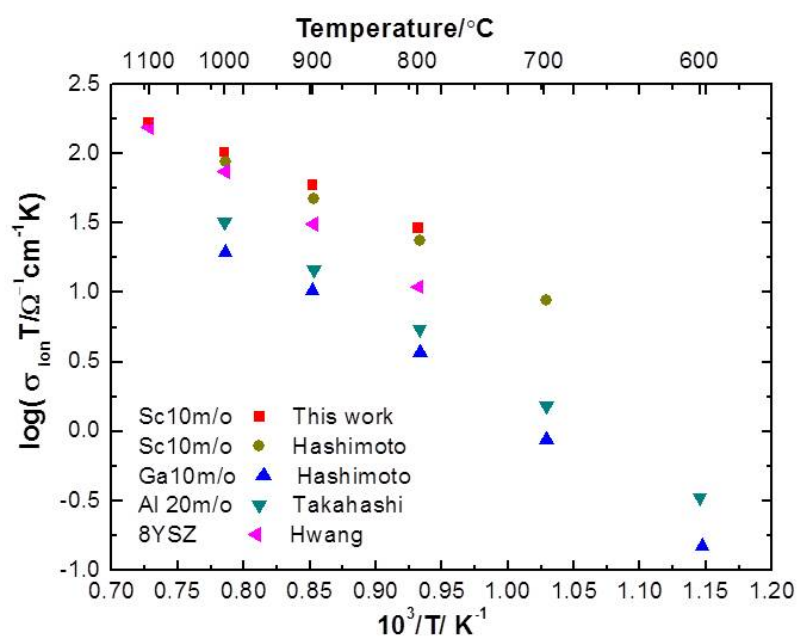
따라서 곧 산소빈자리 이온의 확산계수의 식도 얻어낼 수 있다. 산소빈

자리 확산계수와 이온전도도의 활성화엔탈피는 같은 값을 갖는다.

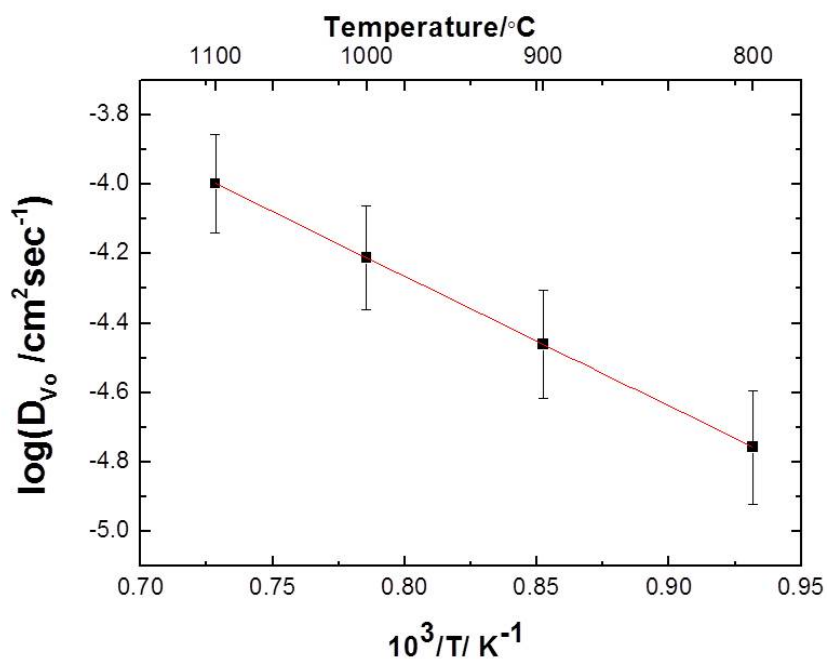
$$D_{V_o''}(cm^2 \cdot sec^{-1}) = (5.2 \pm 0.8) \times 10^{-2} \exp \left[ -\frac{0.74 \pm 0.02 eV}{kT} \right] \quad (5.10)$$

**Table. 5.1.** Parameters,  $\sigma_{el,m}$   $\sigma_{ion}$   $P_{O_2}^*$  obtained from the conductivity fitting in Fig. 5.1

| $T / ^\circ C$ | $\sigma_{el,m} \text{ } s \text{ } cm^{-1}$ | $\sigma_{ion} \text{ } s \text{ } cm^{-1}$ | $P_{O_2}^* / atm$                   |
|----------------|---|--|-------------------------------------|
| 800            |   | $(2.72 \pm 0.02) \times 10^{-2}$           | $(2.193 \pm 0.008) \times 10^{-20}$ |
| 900            | $(3.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$              | $(5.08 \pm 0.02) \times 10^{-2}$           | $(3.0 \pm 0.7) \times 10^{-11}$     |
| 1000           | $(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$              | $(8.06 \pm 0.04) \times 10^{-2}$           | $(7 \pm 1) \times 10^{-9}$          |
| 1100           | $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$              | $(1.21 \pm 0.02) \times 10^{-1}$           | $(4 \pm 2) \times 10^{-7}$          |



**Fig. 5.3.** Ion conductivity versus reciprocal temperature comparing with literature.



**Fig. 5.4.** Diffusion coefficient of oxygen vacancy versus reciprocal temperature

## 5.2 비등온 Soret 실험

### 5.2.1 이온차단 조건에서의 전자 열기전력의 거동

시편을 완전히 외부와 평형상태로 만들고 시편이 균일한 온도에 놓여 있을 때 local heater에 DC supply로 전압을 걸어주면 열이 발생하게 된다. 시편에는 시편 상단부 방향으로 heat flux 가 인가 되고, 이때 양단에 온도를 thermocouple로 읽어서 모니터 한다. 이때 전기화학셀을 Fig. 5.5에 다시 한번 나타내었다. 이 셀의 OCV는 다음과 같은 형태로 읽혀진다.

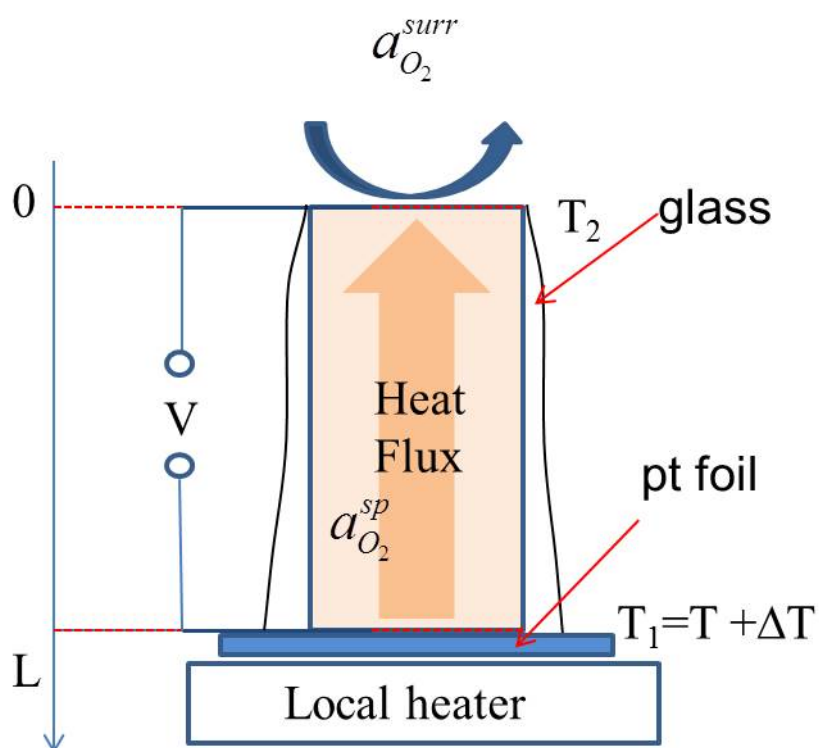
$$V = \frac{\Delta\eta_h}{F} - \int_{T_1}^{T_2} \theta^{Pt} dT \quad (5.11)$$

여기서  $\theta^{Pt}$  는 Pt wire의 절대 열기전력을 뜻하며 N. Cusack등[45]에 의해 Pt wire의 열기전력이 온도에 따라 잘 정리되어있는 것을 이용하였다. Soret 평형상태의 열기전력은 Eq. (5.12)에 따라 steady state에서의  $\Delta\eta_h / F$  와  $\Delta T$  의 기울기를 best-fitted한 값으로 계산 된다.

$$\theta_h^{st} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{F} \left( \frac{\Delta\eta_h(t)}{\Delta T(t)} \right) \quad (5.12)$$

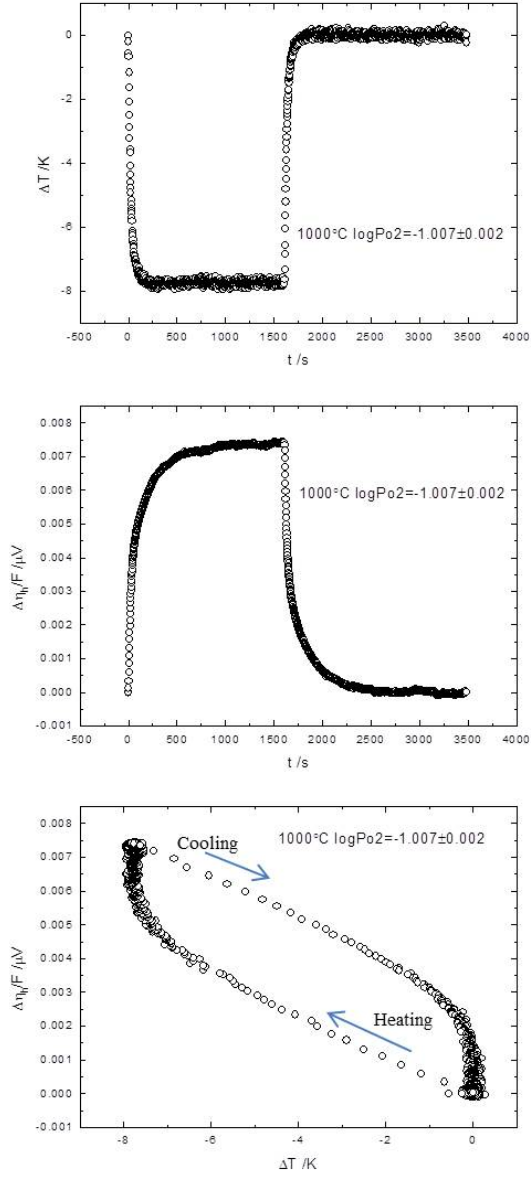
기본적인 방법은 온도차( $\Delta T$ )를 달리 걸어줘서 6개의 온도 set을 측정하여 각각에 대한 값을 best-fitted하여 그 기울기를 구하는 방법을 이용하거나, 혹은 앞서 유도했었던 analytic solution을 통하여 얻을 수 있던 reduced heat of transport를 통하여 구할 수 있다. 본 연구에서는 후자로 계산한 데이터 값을 이용하였는데, 그 이유는 온도차 set을 각각 측정하는데에는 개수에 한계가 존재하지만 다양한 값들을 시간에 따라 얻어진 값의 개수로 인한 fitting값이 더 신뢰성이 있다고 판단하였기 때문이다. 열기전력 셀로부터 얻어진 V,  $\Delta T$  신호를 Fig 5.6. 에 나타내었다. Local heater로 가열하기 시작하는 순간 온도가 변하고 이때 관찰되는 V는 한 방향으로 작아지는 것을 알 수 있다. 이때 Fig. 5.6. (a)와 (b)를 보면  $\Delta T$ 와 V의 신호에서 steady state에 도달하는 시간을 직관적으로 확인할 수 있는데 두 신호에서 시간차가 존재한다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5.6. (c)에서는 경과시간을 변수로 하여 그에 따른  $\Delta\eta_h / F$ 의 경우를 나타내었다. 이 그래프를 보면, 가열 초반부에는 온도에 따라  $\Delta\eta_h / F$ 가 linear하게 변해가는 경향임을 알 수 있다. 그러다 시간이 조금 더 경과함에 따라 기울기가 서서히 변해가면서 이온차단전극으로 쓴 Pt plate로 인하여 이온이 쌓이게 되며 이때 산소의 Flux가 0이 되면서 어떠한 값에 수렴하는 경향을 확인할 수 있다. 마찬가지로 냉각 상태도 그 반대의 경향을 보인다. Local heater를 끌 경우는 기울기가 linear하지만 시간에 따라 완만해지다가 기존의 offset 값으로 수렴할 것이다. 이

러한 현상은 화학 분극에 의해 설명이 가능하다. 시간이 경과함에 따라 산소의 이동이 발생할 것이며 그것에 따른 분극 현상으로 인해 생기는 결과일 것이다. 앞서 Eq. (3.83)을 보면  $\frac{t_i}{2F} \left( \frac{\partial \mu_o}{\partial \delta} \right)_T \nabla \delta$  의 항이, 아직 충분한 시간이 경과하지 않으면 0에 수렴할 것이며 시간이 경과함에 따라 이 값이 무시할 수 없기 때문이다. 그리고 이온나름수인  $t_i$  값에 따라서도 이것의 영향이 눈에 띄게 차이 날 것이다. 이온나름수 크기에 따른 거동의 예측은 T. W. Lee[40]에 의한 시뮬레이션 결과를 Fig. 5.8.로부터 확인 할 수 있었다. 이온나름수가 0인 경우를 보면 온도변화에 따른  $\Delta \eta_h / F$  값은 선형의 비례함수로 나타난다는 것을 알 수 있다.

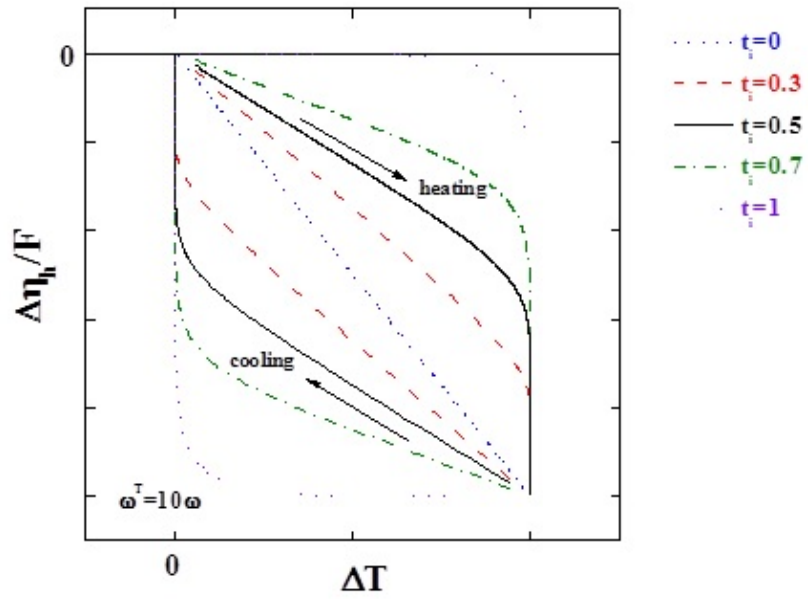


**Fig. 5.5.** Schematic of constructed electrochemical cell when heat flux is applied by local heater.





**Fig. 5.6.** Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\log P_{O_2} = -1.007 \pm 0.002$ .



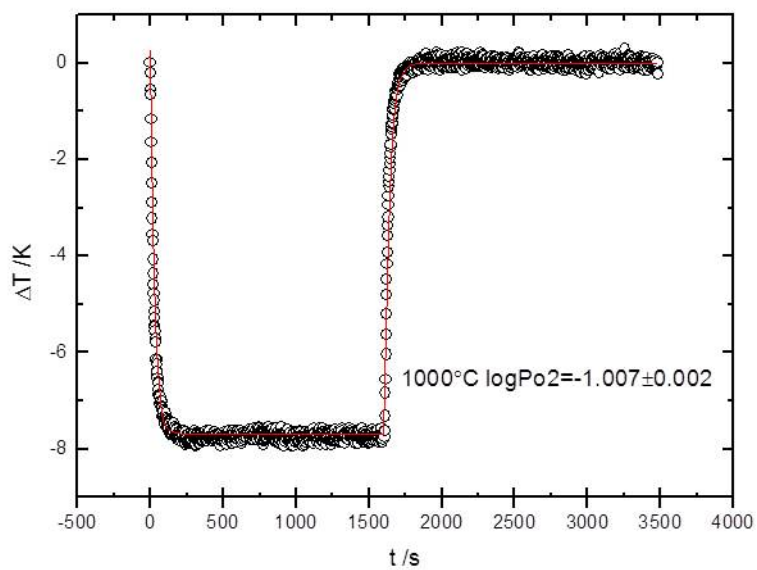
**Fig. 5.7.** Electronic thermovoltage  $\Delta\eta_h/F$  vs. temperature difference when heating and cooling process depending on ion transference number[40]

### 5.2.2. 전자 열기전력의 시간의존성

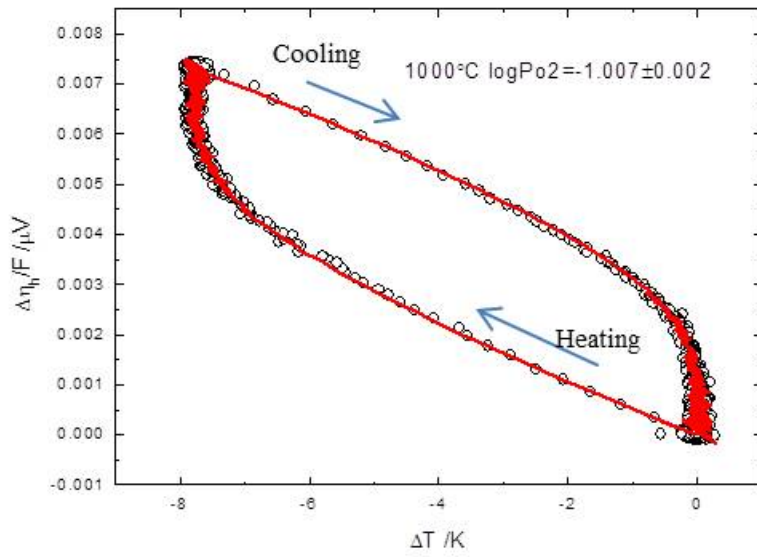
이번 절에서는 전자 열기전력의 시간의존성으로부터 앞서 유도했었던 analytic solution을 적용하여 화학확산계수를 구하는 것이 목적이다. analytic solution을 적용하기 앞서 가정하였던  $\nabla T - \nabla T^0 \approx \nabla T^\infty - \nabla T^0$  가 타당한지에 대해서 생각해 보아야 한다. Fig 5.6. 에서 시간에 따른 온도차 그래프를 보면 온도차  $\Delta T$  또한 어느 정도 relaxation 을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 그렇다면 이 온도차를 경험식(Empirical function)을 이용하여 relaxation frequency  $\omega^T$  를 구해보도록 하겠다.

$$\Delta T = \Delta T^0 + (\Delta T^\infty - \Delta T^0) [1 - \exp(-\omega^T t)] \quad (5.13)$$

Eq. (5.13)식을 이용하여 NILLS-Fitting 하여 보면 Fig. 5.8. 의 결과처럼 알 수 있다. 즉  $\omega^T$  의 오더는  $\sim 10^{-2}$  정도로 나중에 보게 될, 측정했던 범위 내 시편의 가장 컸던 화학 확산계수 chemical diffusivity의 비해 한 오더 이상 크다는 것을 알 수 있었다. 즉, 최소한 초기의 열기전력과 Soret 평형에서의 열기전력을 구분할 수 있을 정도는 될 거라고 판단하였다. 따라서 기존의 solution인 Eq. (3.115)를 Fig. 5.6. 에 적용시켜보았다. 이때 읽어 들인 전자신호에서 Pt의 thermovoltage는 모두다 보정한 상태로 다시 표현한 것이다. Fig. 5.9. 에  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\log P_{O_2} = -1.007 \pm 0.002$  일



**Fig. 5.8.** Temperature difference behavior vs. time when heating and cooling process. Solid line is the result which is fitted by NLLS-of-empirical equation.



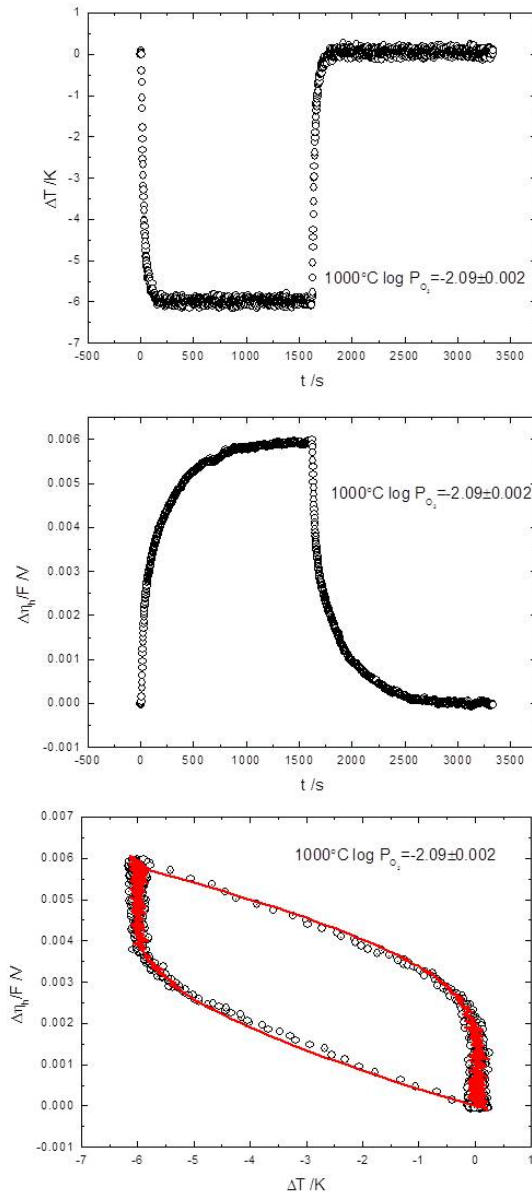
**Fig. 5.9.** Electronic thermovoltage  $\Delta\eta_h / F$  vs. temperature difference 1000°C,  $\log P_{O_2} = -1.007 \pm 0.002$ . The solid line is the result of NLLS fitting – analytic solution.

때 의 거동을 NLLS fitting을 통한 결과와 함께 나타내었다. 또한 Fig. 5. 14-16 에서 이온나름계수가 변해감에 따라 실제 거동이 어떻게 나타나 는지를 표현 하였으며, fitting parameter로써 각각에 대해서 화학확산계수 ( $\tilde{D}_o$ ), 정공의 transport entropy( $\bar{\bar{S}}_h$ ), 산소의 reduced heat of transport( $q_o^*$ ) 를 fitting의 결과로써 얻을 수 있으며 그에 따른 Soret평형에서의 전자 열기전력( $\theta_h''$ )을 계산해낼 수 있었다. 결과값들은 Appendix에 첨부하였다.

### 5.3 비등온 실험에서의 화학 확산 계수

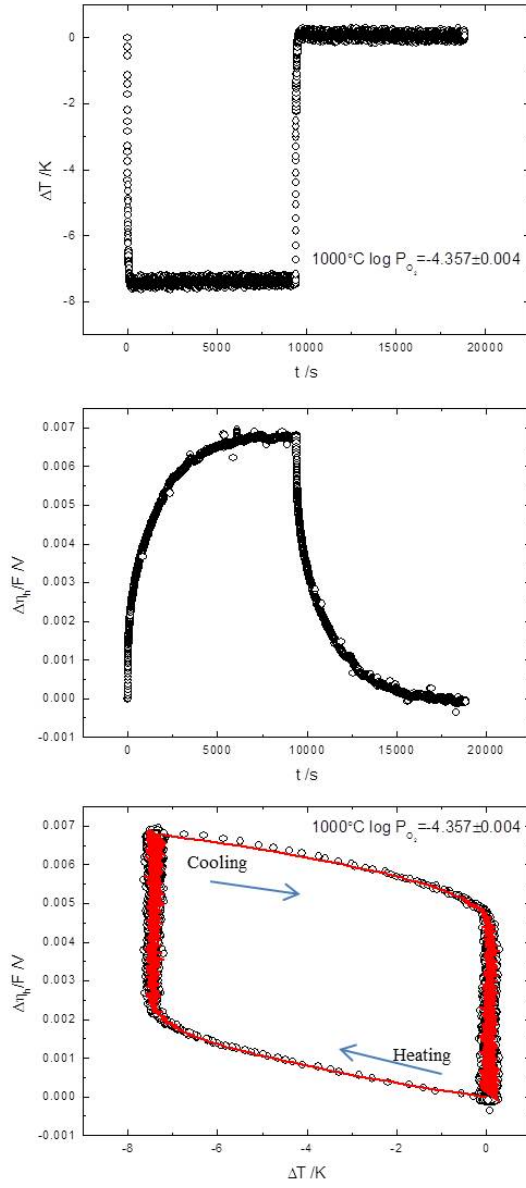
Fig. 5.13. 에서 1000°C에서의 화학확산 계수를 산소분압에 따라 나타내 었다. N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>를 혼합한 구간인 산화구간에는 물질의 확산계수는 온도 확 산속도인 열확산속도에 비해 약 10배가 빠르다고 볼수 있다. 그렇다면 이 구간에서는 온도가 변하는 시간이 어느정도는 우리가 가정했던  $\nabla T - \nabla T^0 \approx \nabla T^\infty - \nabla T^0$ 에 완벽히 적용되기보다는 어느 정도 영향이 있 을 것이라 예상된다. T. W. Lee[40]는 BCFN의 경우 이러한 가정을 세워 서 얻어낸 솔루션을 통하여 화학확산계수를 얻어냈는데, 화학확산계수 가 약  $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  이하에서는 이러한 가정을 해도 충분히 정밀하게 측 정 될 수 있다고 보고하였다. 따라서 1000°C에서 보다 낮은 온도에서 이러한 솔루션을 통하여 얻게 되는 화학확산계수가 보다 정밀 할 수 있다. 또하나의 증거로써, 기존의 전기전도도 실험에서 전기전도도 안

정화 방법으로 화학확산계수를 측정하려고 시도하였었다. 그러나 그 방법은 산소분압이 변화하는 시간에 비해 전기전도도 변화시간이 빨라서 결국 산소분압의 변화시간이 전체 반응속도를 결정하게 되어 측정에 실패를 겪었었다. 따라서, 가스교환속도로 예측할 수 있었던 시편의 화학확산계수는  $\log P_{O_2} = -0.002 \pm 0.001 \rightarrow -0.688 \pm 0.001$  에서 약  $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$  이상일것이라고 예측한바 있다. 이러한 관점에서 비등온 Soret 실험에서 측정된 화학확산계수는 범위 내에서는 합리적이라고 볼 수 있다. 그러나 이러한 analytic solution은 이렇다할 많은 데이터가 없기 때문에 이렇게 측정된 화학확산 계수는 또 다른 실험방법으로 검증할 필요가 있다.

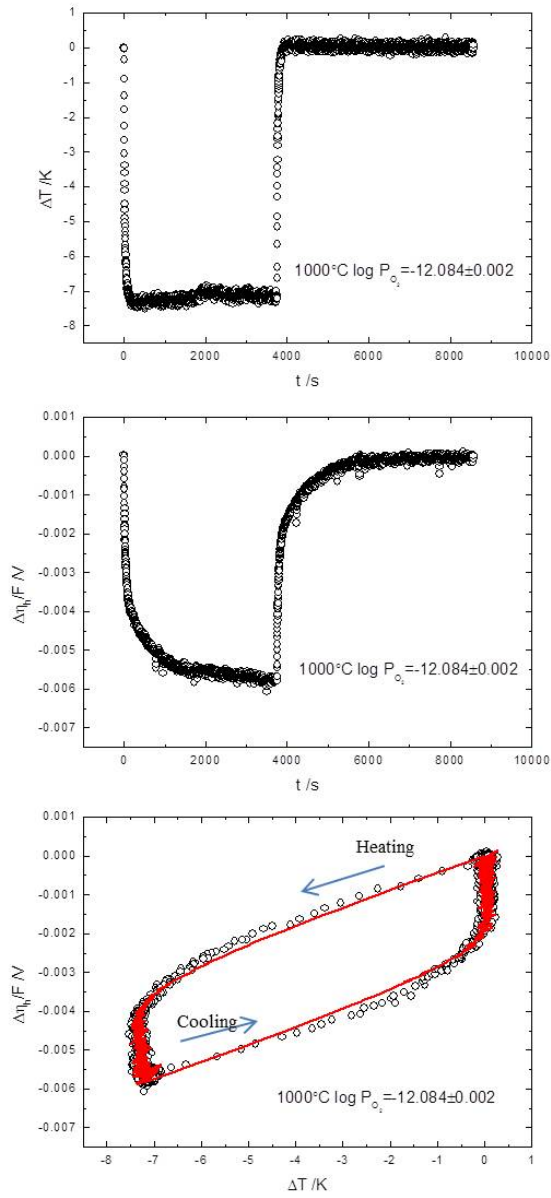


**Fig. 5.10.** Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\log P_{O_2} = -2.089 \pm 0.002$ .

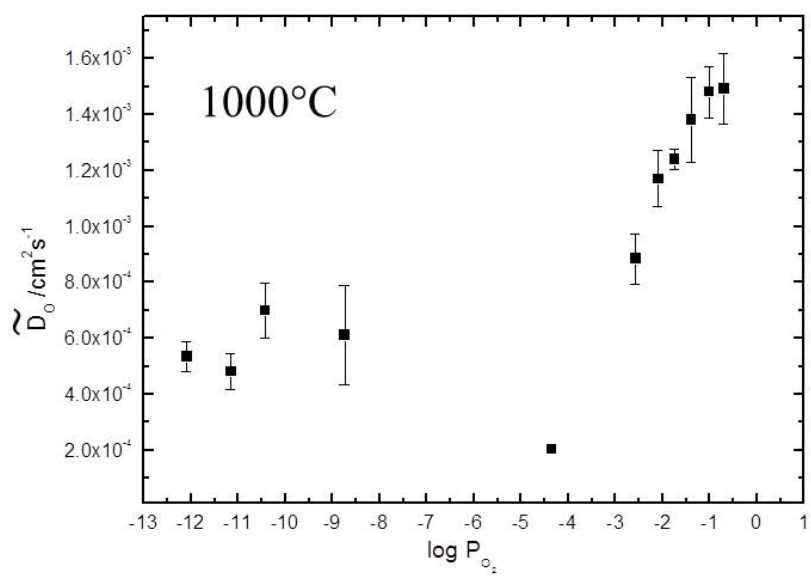




**Fig. 5.11.** Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\log P_{\text{O}_2} = -4.357 \pm 0.004$ .



**Fig. 5.12.** Temporal behavior of the electronic thermovoltage when heating and cooling process at  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\log P_{\text{O}_2} = -12.084 \pm 0.002$ .



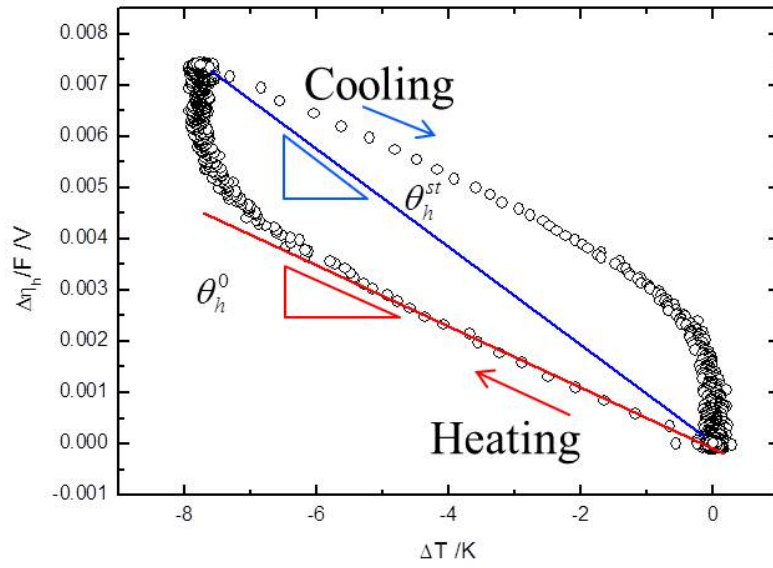
**Fig. 5.13.** Chemical diffusivity obtained by soret experiment using analytic solution vs. oxygen activity at  $1000^\circ\text{C}$ .

## 5.4 산소원자의 나뭇열(Reduced heat of transport of oxygen)

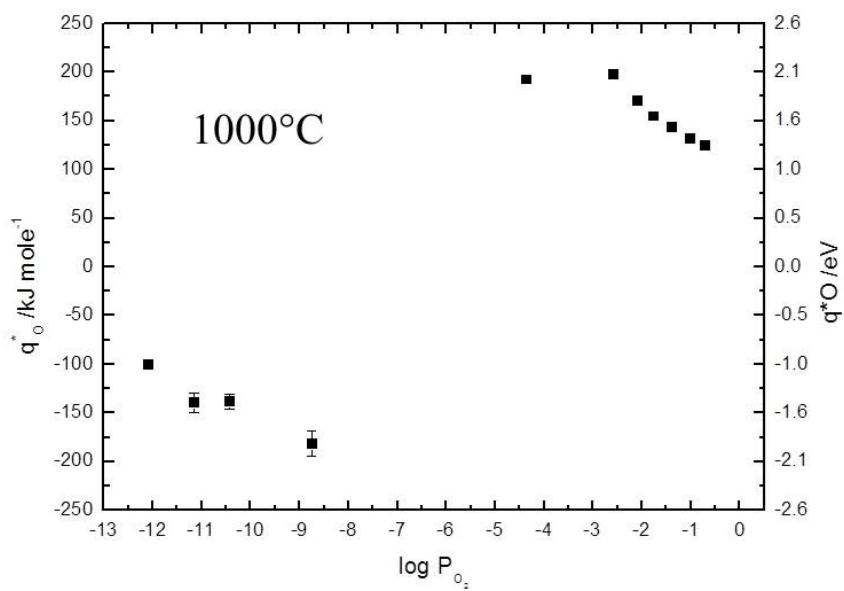
산소원자의 나뭇열인  $q_o^*$  는 등온나뭇계수와 비등온 나뭇계수를 이어주는 항으로 Janek[37-39]등은 초기시간 열기전력과 Soret 평형의 열기전력 차로 부터 reduced heat of transport를 얻어낼수 있다고 하였다. 즉, 앞서 Eq. (3.81) 로 부터 이온나뭇수와 reduced heat of transport( $q_o^*$ )의 곱으로 나타낸 값이며 그림으로보면 Fig. 5. 14의 초기기울기로 얻어진 열기전력, 그리고 평형에서의 열기전력의 차다. 이온나뭇수 측정 실험과 비등온 실험은 한번에 이루어지지 않았지만 같은 배치를 이용하여 만들어진 파우더를 사용하였으므로 이온나뭇수의 값을 앞선 전기전도도측정으로 계산된 값을 이용하여서 reduced heat of transport를 분리 해낼 수 있었다. 따라서 fitting parameter인  $t_i \times q_o^*$  에 Fig. 5.2의 이온 나뭇수를 대입하여 얻어진 reduced heat of transport는 다음과 Fig. 5. 15에 나타내었다.

아직까지 reduced heat of transport를 분석하기에 충분한 연구가 이루어지지 않았다. 물리적으로 먼저 해석을 해보자면 부호로 해석을 해볼 수 있다. 값들이 양의 값을 가지는 산화영역에서는 시편에 온도이외에 어떠한 구동력이 걸려있지 않을 때 온도에 의해 움직이는 산소의 이동방향은 열의 움직임과 같은 방향임을 알 수 있다. 반대로 음의 값을 가지는 환원 영역에서는, 마찬가지로 온도, 즉 열이외의 구동력이 없다면 열과 반대방향으로 산소가 이동한다고 볼 수 있다. 이러한 reduced heat of transport는 많지는 않지만 몇몇의 연구자들이 해석하려고 시도하였다.

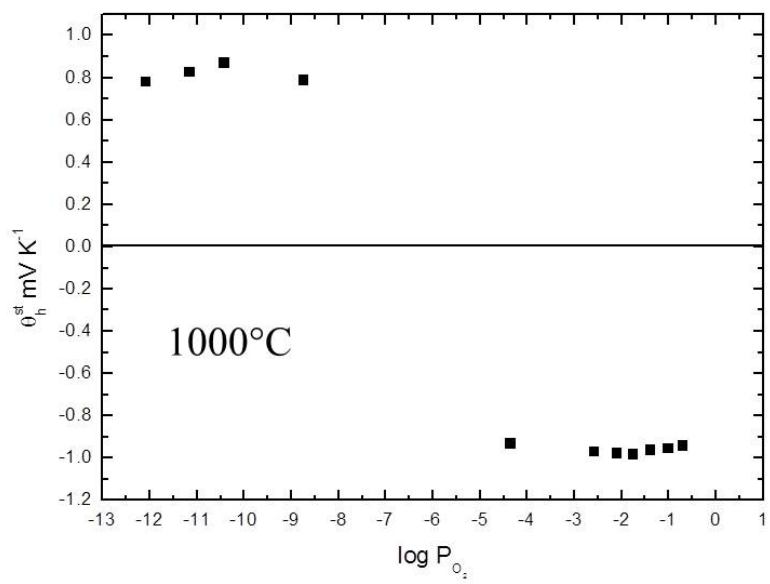
먼저 Janek [37-39]등의 분석은 이러한 값들의 크기변화의 가장 큰 원인은 주 결합중의 변화로 보고있다. 따라서 이러한 reduced heat of transport의 크기 분석이 새로운 결합화학 분석틀로 역할을 할 수 있을지도 모른다. 그러한 근거로 몇가지 연구 결과를 제시하였다. 그 중 하나가  $\alpha$ - $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ 에서 정비조성점을 중심으로 Ag excess의 경우에는  $q_o^* > 0$  이며 Ag deficit 에서는  $q_o^* < 0$  로 부호가 변하는 것을 확인하였다. Janek 등이 관찰한  $\text{UO}_{2+\delta}$ 에서는 정비조성점 부근에서 항상  $q_o^* < 0$  인 것을 보고하였다. T.W.Lee [40] 은 산화물인  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$  에 대하여 reduced heat of transport를 관찰하였는데 이때는 Oxygen excess의 경우에서  $q_o^* > 0$  을 보였다. I. B. Lee [47] 또한  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 의 경우에 대해 조사하였을때  $q_o^*$ 의 부호가 변함을 확인하였지만 특별한 규칙성을 발견하지는 못하였다. 본 연구의 경우에는  $1000^\circ\text{C}$ 의 경우,  $q_o^* < 0$  에서 산소분압이 증가함에 따라  $q_o^* > 0$ 로 변하는 모습을 볼수 있었지만 Linear한 증가는 아니며 포물선 형태를 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그러나, 본연구에서도 아직은 이렇다 할 결론을 내지는 못하였지만 이러한 결과가 추후 새로운 결합화학 분석틀에 근거가 될 수 있음을 기대한다.



**Fig. 5. 14.** Difference with initial thermopower and steady state thermopower at 1000°C,  $\log P_{O_2} = -1.007 \pm 0.002$ .



**Fig. 5. 15.** Reduced heat of transport obtained by soret experiment using analytic solution vs. oxygen activity at 1000°C.



**Fig. 5. 15.** Soret electronic thermopower vs. oxygen activity at  $1000^\circ\text{C}$ .



## 6. 요약 및 결론

본 연구에서 10 m/o Sc doped  $\text{CaTiO}_3$ 이 고온에서 응용되는 물질의 구성 요소로써 물질내부에 온도차가 형성 되었을 때 물질내부의 이동현상에 대해 알아보고자,

먼저 측정한 전체 전기전도도로부터 결합분석으로 얻어낸 식을 이용하여 이온전도도, 전자전도도를 구분하였으며 이온나름계수를 얻어내었다. 이온전도도의 활성화 엔탈피가 기존의 SOFC전해질로 많이 사용되는 YSZ와 그리고 다른 전해질 후보들 보다 작음을 확인하여 중 저온에서의 SOFC에서 전해질로 적합한 이온전도도를 가질 수 있다는 가능성을 확인하였다. 예측되는 결합영역으로부터의 관계로부터, Nernst-Einstein 관계식을 이용하여 산소빈자리 확산계수와 이온전도도의 활성화 엔탈피는 같은 값을 가짐을 보였다.

특히 고온의 어플리케이션에서 온도차가 인가 될 수 있게 됨에서 착안하여, 이러한 온도 차( $\Delta T$ )가 구동력이 될 때 산소이온의 움직임을 예측하기 위한 비등온 실험을 하였다.

그에 따른 Soret 평형에서의 이온차단전극 실험을 통하여, 전자열기전력을 측정하였다.

또한 이러한 온도차이가 인가될 때 어떠한 이온 이동현상이 일어나는

지를 위해 실험설계를 할 때, 기존의 closed system에서만 실험 되던 Soret 실험과는 달리 완벽한 closed system이 아니더라도 적절한 initial 조건과 boundary 조건을 설정하여 그 조건을 이용한 새로운 분석해 (analytic solution)을 얻어냈으며, 그것을 시간에 대한 함수로 나타내었다. 시간에 따른 전기신호 거동으로 산소 화학확산 계수를 얻어내어 아직까지 보고된 바 없는 어플리케이션에 도움이 될 수 있는 성질 중 하나인 10 m/o Sc doped  $\text{CaTiO}_3$  의 산소 화학확산 계수를 얻었다.

분석해로부터 얻은 또 다른 fitting parameter인 reduced heat of transport( $q_o^*$ )를 분리해내었으며 산소분압에 따라 산화분위기에서는 양의 값을 가지며 또한 환원 분위기에서는 부호가 반대인 음의 값을 가지는 것을 확인하였다. 산화분위기는 산소원자가 열의 흐름과 같은 방향으로 이동하지만 환원분위기에서는 열의 흐름과 반대 방향으로 이동한다. 그리고 기존 reduced heat of transport이 결함분석의 분석틀로 이용가능 할 것이라는 주장에 대한 하나의 data set을 제공할 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, and K. Sasaki, "Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, 152–153, 411-416 (2001)
- [2] J. Gerblinger and H. Meixner, "Fast oxygen sensors based on sputtered strontium titanate", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 4, 99-102 (1991)
- [3] Polfus, J.M, Wen Xinga, Goran Pećanacb, Anita Fossdala, Sidsel M. Hanethoa, Yngve Larringa, Jürgen Malzbenderb, Marie-Laure Fontainea, and Rune Bredesena "Oxygen permeation and creep behavior of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0,0.5$ ) membrane materials," 499, 172-178 (2016)
- [4] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Spmironova, and M. Weihnacht, "From incipient ferroelectricity in  $\text{CaTiO}_3$  to real ferroelectricity in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  solid solutions," *Appl. Phys. Lett.*, 81, 886-888 (2002)
- [5] Katherine L. Smith, and Nestor J. Zaluzec, "The displacement energies of cations in perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ )," *J. Nucl. Mater.*, 336, 261-266 (2005)
- [6] J.B. Goodenough, "Ceramic solid electrolytes," *Solid State Ionics*, 94, 17-25 (1997)
- [7] W. Nernst Göttingen, "Über Die Elektrolytische Leitung Fester Körper Bei Sehr Hoen Temperaturen(in Ger.)," *Z. Elektrochem.*, 6, 41-43 (1899)
- [8] T. Takahashi and H. Iwahara, "Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell," *Energy conv.*, 11, 105-111 (1971)
- [9] Roushown Ali and Masatomo Yashima, "Space group and crystal structure of the Perovskite  $\text{CaTiO}_3$  from 296 to 1720K," *J. Solid State Chem.*, 178, 2867-2872(2005) H.F.Kay and P.C. Bailey, *Acta Crystallogr.*, 10, 219-226(1957)
- [10] X. Liu and R.C. Liebermann, "X-ray powder diffraction study of

- CaTiO<sub>3</sub> perovskite at high temperatures,” *Phys. Chem. Minerals*, 20, 171-175 (1993)
- [11] S.A.T. Redfern, “High-temperature structural phase transitions in perovskite (CaTiO<sub>3</sub>),” *J. Phys:Condens. Matter*, 8, 8267-8275 (1996)
- [12] T. Matsui, H. Shigematsu, Y. Arita, Y. Hanajiri, N. Nakamitsu, and T. Nagasaki, “Thermal expansion of (Ca<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>,” *J. Nucl. Mater.*, 247, 72-75 (1997)
- [13] Y. Wang, and R.C. Liebermann, “Electron microscopy study of domain structure due to phase transition in natural perovskite,” *Phys. Chem. Minerals*, 20, 147-158 (1993)
- [14] F. Guyot, P. Richet, Ph. Courtial, and Ph. Gillet, “High-temperature heat capacity and phase transitions of CaTiO<sub>3</sub> perovskite,” *Phys. Chem. Minerals*, 20, 141-146 (1993)
- [15] T. Vogt, and W.W. Schmahl, “The high-temperature phase transition in perovskite,” *Europhys. Lett.*, 24, 281-285 (1993)
- [16] B.J. Kennedy, C.J. Howard, and B.C. Chakoumakos, “Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study,” *J. Phys. :Condens. Matter.*, 11, 1479-1488 (1999)
- [17] Roushown Ali and Masatomo Yashima, “Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics*, 180, 120-126 (2009)
- [18] H.J. Hong, K. Yashiro, S. Hashimoto, and T. Kawada, “Conduction Properties and Ionic Transference Behavior of CaTi<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.05, 0.1),” *ECS Transaction*, 61, 151-157 (2014)
- [19] F.A. Kröger and H.J. Vink, “Relation between the Concentration of Imperfections in Crystalline Solids,” pp. 306-435 in *Solid State Physics*, Vol.3, Edited by F. Seitz and D. Tunbull, Academic Press, NY, 1956
- [20] M.F. Zhou, T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C.C. Sorrell, “Defect Chemistry and Semiconducting Properties of Calcium Titanate, 13, 697-

704 (2002)

- [21] W.L. George and R.E. Grace, "Formation of Point Defect in Calcium Titanate", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 881-887 (1969)
- [22] Haksung Lee, Teruyasu Mizoguchi, Takahisa Yamamoto, and Yoichi Ikuhara, "First Principles Study on Intrinsic Vacancies in Cubic and Orthorhombic  $\text{CaTiO}_3$ ", *Materials Transactions*, 50, 977-983 (2009)
- [23] N.G. Eror and U. Balachandran, "On the Defect Structure of Calcium Titanate with Nonideal Cationic Ratio," *J. Solid State Chem.*, 43, 196-203 (1982)
- [24] D.D. Grower and R.C. Heckman, "Conduction—Ionic or Electronic—in  $\text{BaTiO}_3$ ," *J. Chem. Phys.*, 41, 877-879 (1964)
- [25] C.V. Stephenson and C.E. Flanagan, "Electrical Conduction in Polycrystalline Lead Zirconate-Titanate," *J. Chem. Phys.*, 34, 2203 (1961)
- [26] A. Ezis, J. G. Burt and R. A. Krakowski, "Oxygen Concentration Cell Measurements of Ionic Transport Numbers in PZT Ferroelectrics," 53, 521-524 (1970)
- [27] T. Takahashi and H. Iwahara, "Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell", *Energy conv.*, 11, 105-111 (1971)
- [28] H. Iwahara, T. Esaka, and T. Mangahara, "Mixed Conduction and Oxygen Permeation in the substituted Oxides for  $\text{CaTiO}_3$ ," *J. Applied Electro Chem.*, 18, 173-177 (1988)
- [29] Shin-ichi Hashimoto, Hidefumi Kishimoto, and Hiroyasu Iwahara, "Conduction Properties of  $\text{CaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$  (M=Ga, Sc) at elevated temperatures," *Solid State Ionics*, 139, 179-187 (2001)
- [30] S. Marion, A.I. Becerro and T. Norby, "Ionic and Electronic Conductivity in  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ," *Phase Transitions*, 69, 157-168 (1999)
- [31] R.C. DeVries, R. Roy, and E.F. Osborn, "Phase diagram and structure

of melts of the system  $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,” 38, 158-171 (1955)

- [32] R. Meyer, R. Waser, J. Helmbold and G. Borchardt, “Cationic Surface Segregation in Donor-Doped  $\text{SrTiO}_3$  under Oxidizing Conditions,” J. Electroceram., 9, 101-110 (2002)
- [33] K. Szot, W. Speier, U. Briuer, R. Meyer, J. Szade and R. Waser, “Formation of micro-crystals on the (100) surface of  $\text{SrTiO}_3$  at elevated temperatures,” Surf. Sci., 460, 112-128 (2000)
- [34] S. N. Ruddlesden and P. Popper, “The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and Its Structure,” Acta Crystallogr., 11, 52-55 (1958)
- [35] U. Balachandran and N. G. Eror, “Electrical Conductivity in Lanthanum-doped Strontium Titanate,” J. Electrochem. Soc., 129[5], 1021-1026 (1982)
- [36] J.N. Agar, “Thermal Diffusion Potentials and the Soret Effect,” Nature, 175(4450), 298-299(1955)
- [37] J. Janek and C. Korte, “Study of the Soret Effect in Mixed Conductors by the Measurement of Ionic and Electronic Thermopower,” Solid State Ionics, 92, 193-204 (1996)
- [38] C. Korte and J. Janek, “Nonisothermal Transport Properties of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ; Partial Thermopowers of Electrons and Ions, the Soret Effect and Heats of Transport,” J. Phys. Chem. Solids, 58(4), 623-636 (1997)
- [39] C. Korte and J. Janek, “Ionic Conductivity, Partial Thermopowers. Heat of Transport and the Soret Effect of  $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ - an Experimental Study,” Z. Phys. Chem., 206, 129-163 (1998)
- [40] T. W. Lee, “Mass/Charge Transport Properties under Iso/Nonisothermal Condition and Defect Structure of Mixed Conducting  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ ,” Ph.D thesis, Seoul National University (2013)
- [41] K.-C.Lee and H.-I Yoo, “Hebb-Wagner-type Polarization/Relaxation in the Presence of Cross Effect between Electronic and Ionic Flows in a Mixed Conductor,” J.Phys.Chem.Solids., 60, 911-927 (1999)

- [42] C. Wagner, "The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction," *Prog. Solid State. Chem.*, 7, 1-37 (1972)
- [43] D.R. Gaskell, "Introduction to the thermodynamics of materials, 3<sup>rd</sup> edition," Taylor & Francis, Washington, 347-395 (1995)
- [44] H. Rickert, "Electrochemistry of Solids: An Introduction, Springer-Verlag," Berlin Heidelberg New York, 216-234, (1982)
- [45] N. Cusack and P. Kendall, "The Absolute Scale of Thermoelectric power at High Temperature," *Proc. Phys. Soc.*, 72(6), 898-901 (1958)
- [46] H.-I. Yoo and J.-H. Hwang, "Thermoelectric Behavior of Single Crystalline  $\text{ZrO}_2(+8\text{m/o } \text{Y}_2\text{O}_3)$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, 53(7), 973-981 (1991)
- [47] I.B. Lee, "Ionic/Electronic Thermopower and Oxygen Thermotransport of Undoped  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ," MS thesis, Seoul National University (2014)
- [48] A.B. Lidiard and R.E. Howard, "Matter transport in solids," *Rep. Prog. Phys.*, 27, 161-240 (1964)
- [49] T. W. Lee, H.-S. Kim, and H.-I Yoo, "From Onsager to mixed ionic electronic conductor," *Solid State Ionics*, 262, 2-8 (2014)

## Appendix-numerical data

### A. Conductivity experimental

#### A.1. 1100°C

| $\log a_{O_2}$ |        | $\sigma / S cm^{-1}$ |       |
|----------------|--------|----------------------|-------|
| AVE            | STD    | AVE                  | STD   |
| 0.0004         | 0.0011 | 0.139                | 0.007 |
| -0.669         | 0.001  | 0.134                | 0.006 |
| -1.381         | 0.002  | 0.131                | 0.006 |
| -2.152         | 0.003  | 0.127                | 0.006 |
| -2.744         | 0.005  | 0.124                | 0.006 |
| -7.719         | 0.010  | 0.124                | 0.006 |
| -9.043         | 0.006  | 0.125                | 0.006 |
| -9.98          | 0.06   | 0.126                | 0.006 |
| -11.77         | 0.01   | 0.134                | 0.007 |
| -12.72         | 0.02   | 0.139                | 0.007 |
| -13.68         | 0.02   | 0.147                | 0.007 |
| -14.51         | 0.03   | 0.164                | 0.008 |
| -15.20         | 0.05   | 0.213                | 0.010 |



A.2. 1000°C

| $\log a_{O_2}$ |       | $\sigma / S\,cm^{-1}$ |       |
|----------------|-------|-----------------------|-------|
| AVE            | STD   | AVE                   | STD   |
| -0.001         | 0.001 | 0.092                 | 0.004 |
| -0.664         | 0.001 | 0.088                 | 0.004 |
| -1.368         | 0.002 | 0.086                 | 0.004 |
| -2.125         | 0.002 | 0.084                 | 0.004 |
| -2.716         | 0.003 | 0.082                 | 0.004 |
| -3.693         | 0.004 | 0.079                 | 0.004 |
| -8.54          | 0.01  | 0.082                 | 0.004 |
| -9.15          | 0.01  | 0.082                 | 0.004 |
| -11.01         | 0.01  | 0.082                 | 0.004 |
| -11.97         | 0.01  | 0.082                 | 0.004 |
| -12.87         | 0.01  | 0.082                 | 0.004 |
| -13.80         | 0.01  | 0.082                 | 0.004 |
| -14.75         | 0.01  | 0.084                 | 0.004 |
| -16.42         | 0.01  | 0.091                 | 0.004 |
| -17.39         | 0.01  | 0.103                 | 0.005 |

### A.3. 900°C

| $\log a_{O_2}$ |       | $\sigma / S\,cm^{-1}$ |       |
|----------------|-------|-----------------------|-------|
| AVE            | STD   | AVE                   | STD   |
| 0.002          | 0.002 | 0.059                 | 0.003 |
| -0.690         | 0.002 | 0.056                 | 0.003 |
| -1.402         | 0.001 | 0.055                 | 0.003 |
| -2.153         | 0.003 | 0.053                 | 0.002 |
| -2.78          | 0.02  | 0.053                 | 0.003 |
| -3.38          | 0.08  | 0.052                 | 0.002 |
| -3.79          | 0.03  | 0.051                 | 0.002 |
| -15.08         | 0.01  | 0.052                 | 0.002 |
| -15.81         | 0.01  | 0.051                 | 0.002 |
| -16.84         | 0.04  | 0.051                 | 0.002 |
| -17.64         | 0.01  | 0.051                 | 0.002 |
| -18.91         | 0.01  | 0.053                 | 0.003 |
| -19.23         | 0.01  | 0.054                 | 0.003 |

#### A.4. 800°C

| $\log a_{O_2}$ |       | $\sigma / S\,cm^{-1}$ |       |
|----------------|-------|-----------------------|-------|
| AVE            | STD   | AVE                   | STD   |
| 0.004          | 0.002 | 0.032                 | 0.001 |
| -0.675         | 0.002 | 0.031                 | 0.001 |
| -1.383         | 0.004 | 0.030                 | 0.001 |
| -2.135         | 0.004 | 0.029                 | 0.001 |
| -2.734         | 0.003 | 0.0282                | 0.001 |
| -3.496         | 0.007 | 0.0271                | 0.001 |
| -16.100        | 0.007 | 0.0273                | 0.001 |
| -16.592        | 0.008 | 0.0274                | 0.001 |
| -18.66         | 0.01  | 0.0277                | 0.001 |
| -18.59         | 0.01  | 0.0267                | 0.001 |
| -20.31         | 0.05  | 0.0270                | 0.001 |
| -21.01         | 0.04  | 0.0267                | 0.001 |
| -21.12         | 0.02  | 0.0272                | 0.001 |
| -21.13         | 0.04  | 0.0274                | 0.001 |
| -21.51         | 0.05  | 0.0272                | 0.001 |

## B. Nonisothermal blocking experimental

B.1. Best-fitted results:  $\bar{S}_h$ ,  $q_o^*$ ,  $\theta_h^{st}$ ,  $\tilde{D}_o$

B.1.1 1000°C

| $\log a_{O_2}$ |       | $\bar{S}_h / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |     | $q_o^* / \text{kJ mol}^{-1}$ |     |
|----------------|-------|---|-----|------------------------------|-----|
| AVE            | STD   | AVE   | STD | AVE                          | STD |
| -0.699         | 0.001 | 91  | 2   | 125                          | 2   |
| -1.007         | 0.001 | 92  | 1   | 131                          | 3   |
| -1.386         | 0.003 | 93  | 3   | 143                          | 4   |
| -1.749         | 0.001 | 95  | 2   | 154                          | 2   |
| -2.090         | 0.001 | 94  | 3   | 170                          | 4   |
| -2.571         | 0.001 | 94  | 7   | 197                          | 4   |
| -4.357         | 0.004 | 90  | 1   | 192                          | 3   |
| -8.74          | 0.03  | -76   | 12  | -182                         | 13  |
| -10.42         | 0.03  | -84   | 3   | -138                         | 8   |
| -11.15         | 0.02  | -80   | 5   | -139                         | 10  |
| -12.08         | 0.02  | -75   | 5   | -100                         | 4   |
| -13.05         | 0.03  | -74   | 5   | -57                          | 5   |

(Continued)

| $\log a_{O_2}$ |       | $\theta_h^{st} / \text{mV K}^{-1}$ |      | $\widetilde{D}_O / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |         |
|----------------|-------|------------------------------------|------|---|---------|
| AVE            | STD   | AVE                                | STD  | AVE   | STD     |
| -0.699         | 0.001 | -0.94                              | 0.02 | 0.0015  | 0.0001  |
| -1.007         | 0.001 | -0.96                              | 0.01 | 0.0015  | 0.0001  |
| -1.386         | 0.003 | -0.96                              | 0.03 | 0.0014  | 0.0002  |
| -1.749         | 0.001 | -0.98                              | 0.02 | 0.0012  | 0.0004  |
| -2.090         | 0.001 | -0.98                              | 0.03 | 0.0011  | 0.0001  |
| -2.571         | 0.001 | -0.97                              | 0.07 | 0.0008  | 0.0001  |
| -4.357         | 0.004 | -0.93                              | 0.01 | 0.00019                                       | 0.00002 |
| -8.74          | 0.03  | 0.79                               | 0.12 | 0.0006  | 0.0002  |
| -10.42         | 0.03  | 0.87                               | 0.03 | 0.00070                                       | 0.00009 |
| -11.15         | 0.02  | 0.83                               | 0.05 | 0.00048                                       | 0.00006 |
| -12.08         | 0.02  | 0.78                               | 0.05 | 0.00053                                       | 0.00005 |
| -13.05         | 0.03  | 0.77                               | 0.05 | 0.0011  | 0.0001  |

## Abstract

Perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) materials have been thoroughly researched to utilize their high stability. One of such research concerns acceptor-doped  $\text{CaTiO}_3$ , wherein the increased ionic conductivity due to doping could be used to replace yttria-stabilized zirconia (YSZ) as the solid electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFCs). Therefore the research for acceptor-doped  $\text{CaTiO}_3$  was focused on increasing the ionic transference number ( $t_{\text{ion}}$ ) of the system. 10 m/o Sc-doped  $\text{CaTiO}_3$ , with composition of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  showed at  $1000^\circ\text{C}$  ionic conductivity comparable to the conventional YSZ material and electrolytic regime ( $t_{\text{ion}} > 0.9$ ) wider than other materials. To apply Sc-doped  $\text{CaTiO}_3$  as a candidate for the electrolyte in SOFCs its electrochemical characteristics should be thoroughly investigated, which has not yet been sufficiently done.

Driving forces which cause matter transport are consisted mainly of electrochemical potential gradient and thermal gradient. While the electrochemical potential gradient is considered as direct effect, thermal gradient is considered as indirect effect. The general consensus up to now be that the effect of indirect driving force is negligible compared to that of direct driving force. However, with more precisely-defined experimental conditions the indirect effects have been shown to be non-negligible, leading to a necessity of research on how the indirect driving force affects matter transport. Therefore, some researchers have tried to analyze the phenomenon by using reduced heat of transport, an important parameter in non-isothermal ionic transport behavior. Because Sc-

doped  $\text{CaTiO}_3$ , the material used in this work, show transition from n-type to electrolytic to p-type regime with increasing  $\text{Po}_2$  at  $1000^\circ\text{C}$ , it is possible to analyze matter transport according to the majority defect regimes, which is a big advantage of the system. An experimental cell was made to obtain Soret equilibrium under blocking cell conditions and the analytic solution for such case was found. Through this analytic solution the chemical diffusion coefficient, the product of reduced heat of transport and ionic transference number and partial electronic thermopower was obtained. To obtain solely the reduced heat of transport the total electric conductivity was separately measured in the range of  $800 < T/^\circ\text{C} < 1000$  and  $10^{-20} < \text{Po}_2/\text{atm} < 1$ . The total conductivity was separated into partial ionic and electronic conductivities and the reproducibility was checked. In other words, the relationship between the reduced heat of transport and  $\text{Po}_2$  according to majority defect regime was sought after

Keywords :  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , Ion conductivity, Ion transference number, Nonisothermal mass/charge transport properties, Temperature gradient, Heat of transport, Chemical diffusivity, Soret effect